C.N.R.S.

A.O. 7 646

THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE MATHEMATIQUES INFORMATIQUE

PHYSIQUE CHIMIE DE L'UNIVERSITE DE DIJON

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Rodolphe de **HARTOULARI**

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EVOLUTION DES SYSTEMES SOLIDE (1) - GAZ - SOLIDE (2), AU VOISINAGE DE L'EQUILIBRE EXEMPLES DE QUELQUES SYSTEMES SELS METALLIQUES - AMMONIAC - AMMONIACATES

Soutenue le 3 avril 1973 devant la Commission d'Examen

M. P. BARRET	*Président*
Mme G. WATELLE	*Examinateurs*
Mme D. DELAFOSSE	
M. C. EYRAUD	
M. L.C. DUFOUR	

C.N.R.S.

A.O. 7 646

THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE MATHEMATIQUES INFORMATIQUE

PHYSIQUE CHIMIE DE L'UNIVERSITE DE DIJON

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Rodolphe de HARTOULARI

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EVOLUTION DES SYSTEMES

SOLIDE (1) - GAZ - SOLIDE (2), AU VOISINAGE DE L'EQUILIBRE

EXEMPLES DE QUELQUES SYSTEMES SELS METALLIQUES - AMMONIAC - AMMONIACATES

Soutenue le 3 avril 1973 devant la Commission d'Examen

M. P. BARRET	*Président*
Mme G. WATELLE	*Examinateurs*
Mme D. DELAFOSSE	
M. C. EYRAUD	
M. L.C. DUFOUR	

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549828_0007

A MONSIEUR PIERRE BARRET

Témoignage de ma profonde gratitude

à ma Mère, à mon Père
à Micheline, Anne, Hélène, Nathalie
avec toute mon affection.

AVANT PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides de la Faculté des Sciences Mathématiques Informatique Physique et Chimie de l'Université de Dijon.

Je prie Monsieur le Professeur P. BARRET, Directeur de ce Laboratoire, de bien vouloir croire à ma vive gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé et la confiance qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Que Monsieur le Professeur C. EYRAUD accepte l'expression de mes profonds remerciements pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'être membre de mon jury de thèse.

Je remercie Madame le Professeur G. WATELLE et Madame D. DELAFOSSE, Maître de Recherches, de l'intérêt qu'elles manifestent pour ce travail et pour avoir bien voulu participer à mon jury de thèse.

Je souhaite enfin que l'étroite collaboration qui nous a réunis, Monsieur L.C. DUFOUR, Maître de Recherches, et moi, aille en s'amplifiant. Qu'il sache dès maintenant combien est grande la très sincère reconnaissance que j'ai pour l'aide qu'il n'a cessé de m'apporter.

Je remercie tous mes collègues du Laboratoire pour leur sympathique et si précieuse assistance.

SOMMAIRE

Page

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES SYSTEMES SELS METALLIQUES-AMMONIAC 4

A - LIAISON NH_3 - ELEMENTS DU CRISTAL. 4

B - CONDITIONS ENERGETIQUES D'EXISTENCE. 5

C - PARTICULARITES DES SYSTEMES SELS METALLIQUES-AMMONIAC. 8

D - EVOLUTION DES SYSTEMES SELS METALLIQUES-AMMONIAC. 10

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES 13

CHAPITRE III : ETUDE DU SYSTEME LiBr, NH_3 24

A - ETUDE DE L'EVOLUTION DU SYSTEME LiBr-NH_3 - LiBr,NH_3. 24

1 - Conditions expérimentales. 24

2 - Etude de l'influence de la pression sur la vitesse de réaction. 28

B - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX. 35

1 - Influence des transferts de matière et de chaleur. 35

2 - Lois cinétiques expérimentales. 38

3 - Interprétation du comportement particulier observé lors de la décomposition de LiBr,NH_3 38

a) - Influence de l'état des solides sur la valeur de la pression d'équilibre dans un système monovariant $S_1 \rightleftarrows S_2 + G$ 39

b) - Influence de l'état des phases solides réagissantes sur les formes des courbes V = f(P), à température constante. 42

c) - Application au système $LiBr-NH_3$ - $LiBr,NH_3$. 46

4 - Recherche des processus régulateurs. 48

5 - Relation entre l'affinité et la vitesse de réaction. 51

C - ETUDE DE L'EVOLUTION DES SYSTEMES $LiBr,NH_3$ - NH_3-$LiBr,2NH_3$ ET $LiBr,2NH_3$-NH_3-$LiBr,3NH_3$. 56

1 - Conditions expérimentales. 56

2 - Résultats expérimentaux. 57

3 - Discussion. 61

CHAPITRE IV : *ETUDE DU SYSTEME NaCl - NH_3* 65

A - SYSTEME NaCl - NH_3 65

1 - Aperçu bibliographique. 65

2 - Détermination des constantes thermodynamiques du système $NaCl,NH_3$ -$NaCl,5,14\ NH_3$, entre - 50°C et - 30°C. 68

a) - Dispositif expérimental. 68

b) - Méthode. 68

c) - Résultats. 70

B - ETUDES MORPHOLOGIQUES ET RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES. 72

1 - Etude morphologique. 72

2 - Etude radiocristallographique. 75

C - ETUDES CINETIQUES (THERMOGRAVIMETRIE). 79

1 - Etude cinétique préliminaire de la combinaison. 79

a) - Essais sur des cristaux uniques obtenus par clivage. 79

b) - Essais sur poudres. 79

2 - Etude cinétique de combinaison et de décomposition successives. 81

a) - Mode opératoire. 81

b) - Forme des courbes et conservation de la loi d'avancement. 82

c) - Etude de la variation de la vitesse avec la pression à différentes températures. 86

d) - Relations entre la vitesse et l'affinité. 90

e) - Influence des transferts de matière et de chaleur. 90

D - AUTRES RESULTATS. 92

1 - Analyse thermique différentielle 92

2 - Adsorption de l'ammoniac sur l'ammoniacate 96

E - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX. 98

1 - Généralités. 98

2 - Lois cinétiques expérimentales. 100

3 - Processus régulateurs des avancements interfaciaux. 102

RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES. 105

ANNEXE. 111

BIBLIOGRAPHIE.

INTRODUCTION

L'évolution d'un système hétérogène constitué par deux solides S_1 et S_2 et un gaz présente généralement des caractères qui lui sont propres par rapport à ceux que l'on observe dans l'évolution d'un système homogène. En effet, la croissance d'une phase solide nouvelle, chimiquement et structuralement différente de la phase solide originelle s'effectue dans la plupart des cas, par la naissance et le grossissement des germes en des endroits localisés de la matrice ; les transferts des éléments de l'ancien réseau vers le nouveau ainsi que les échanges avec l'atmosphère gazeuse se font donc à travers des zones réactionnelles localisées appelées interfaces.

L'étude des problèmes posés par ces réactions est abordée le plus souvent, en prenant comme support expérimental diverses réactions réversibles ou non et en les observant assez loin de l'équilibre ; par contre très peu de travaux se rapportent à des recherches comparables dans le cas de réactions effectuées très près de l'équilibre.

Dans ces conditions, les réactions : $S_1 \rightarrow S_2 + G$ (que nous conviendrons d'appeler décomposition) et $S_2 + G \rightarrow S_1$ (combinaison) présentent une symétrie certaine au moins macroscopique ; on peut penser

que leurs étapes élémentaires réversibles comportent elles aussi une symétrie qui pourrait faciliter leur identification. Néanmoins leur localisation sur les terrains réactionnels peut être différente lorsque l'on passe de part et d'autre de l'équilibre. D'autre part, la faible affinité réactionnelle est alors bien déterminée et sa relation avec la vitesse de réaction mieux caractérisable.

Enfin, près de l'équilibre, on doit se trouver dans des conditions plus favorables pour confronter les résultats expérimentaux avec les interprétations théoriques et l'on peut espérer :

a) - isoler la vitesse de germination de celle de la croissance et ainsi déterminer les relations entre ces vitesses et les écarts entre les conditions expérimentales et celles de l'équilibre.

b) - interpréter les changements de régime réactionnel.

c) - distinguer parmi les étapes réversibles celles qui sont régulatrices.

Parmi les très nombreux systèmes réversibles, nous avons choisi les systèmes sels métalliques ammoniac et plus particulièrement deux d'entre-eux : LiBr - NH_3 - LiBr NH_3 et NaCl - NH_3 - NaCl 5,14 NH_3. Ces deux systèmes comprennent des solides de stoechiométrie bien définie, de structures différenciées sans miscibilité observable ; ils sont chimiquement réversibles et monovariants et la molécule d'ammoniac participe intégralement à la réaction en se fixant sur le cation métallique par une liaison de type ion-dipole nettement accusé. D'autre part, l'absence de dissociation du gaz restreint le nombre d'étapes élémentaires qui interviennent. Enfin, dans des conditions de température et de pression proches de celles de l'équilibre, leur évolution est aisément observable.

Avant de rapporter les résultats de cette étude expérimentale nous rappellerons quelques généralités sur les composés formés par la combinaison de l'ammoniac avec les sels métalliques.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES SYSTEMES SELS METALLIQUES-AMMONIAC

L'étude bibliographique montre que de nombreux composés sont obtenus par fixation de l'ammoniac par les sels métalliques cristallisés et l'on remarque (1) le grand nombre d'études descriptives et théoriques qui leur ont été consacrées, notamment en Allemagne et en Suisse (Ecoles de BILTZ, PETERS et EPHRAIM en particulier). L'ammoniac réagit également sur les sels doubles et sur les solutions solides et il semble, d'après les plus récents des rares travaux effectués dans ces derniers cas (exemples (2) (3)) que le sel double ou la solution solide fixe le gaz comme si leurs constituants étaient juxtaposés ; néanmoins, après élimination complète de l'ammoniac, on peut retrouver les caractéristiques cristallographiques du composé initial (4).

On admet depuis longtemps (5) que la formation d'un ammoniacate requiert, d'une part, l'établissement d'une liaison entre un élément du réseau initial et les molécules de gaz, et d'autre part, une dilatation de ce réseau pour donner place aux molécules ainsi liées.

A - LIAISON NH_3 - ELEMENTS DU CRISTAL.

Les liaisons qui s'établissent entre les éléments du cristal et NH_3 présentent certainement des analogies avec celles qui peuvent exister entre ces mêmes éléments et H_2O. En premier lieu les deux molé-

cules NH_3 et H_2O sont dotées d'un moment dipolaire permanent propice à l'établissement d'une liaison de type électrostatique avec les ions du cristal. Cependant les différences entre les valeurs du moment dipolaire permanent de l'eau et de l'ammoniac (1,89 et 1,46 Debye) ainsi qu'entre celles du moment induit dû à leur polarisabilité ($1,48.10^{-24}$ et $2,26.10^{-24}$ $cm^3.mole^{-1}$) dont dépend l'intensité des liaisons ions-dipôles entraînent des différences notables entre la stabilité relative des ammoniacates et celle des hydrates. A l'état cristallin, cet écart est encore accru par l'existence pour les hydrates, de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et l'anion et entre les molécules d'eau elles-mêmes ; de telles liaisons sont très affaiblies dans la plupart des ammoniacates. Dans les cas les plus simples, la liaison entre le solide ionique (par exemple un halogénure alcalin ou alcalino-terreux) et l'ammoniac résulte donc d'une attraction électrostatique : cation-dipôle NH_3. Les ammoniacates multiples ou non auxquels donne naissance l'addition de l'ammoniac sur un sel métallique, forment alors une série de systèmes équilibrés monovariants.

B - CONDITIONS ENERGETIQUES D'EXISTENCE.

On a cherché à relier les valeurs thermodynamiques de ces systèmes aux constantes physicochimiques et à la composition des sels métalliques purs (exemples (5) (6)) en considérant les chaleurs A'_n et E_n correspondant respectivement à la fixation exothermique de n molécules de NH_3 sur le cation et à la dilatation endothermique entraînée par l'introduction de ces n moles dans le réseau initial. La chaleur de réaction Q_n dégagée par la formation de l'ammoniacate à partir du sel solide pur et du gaz est donc égale à leur somme algébrique : $Q_n = A'_n + E_n$; une telle démarche a été récemment faite pour la formation des hydrates (7). Connaissant, par la mesure des pressions de dissociation, les chaleurs expérimentales de réaction Q_n et les énergies de réseau des sels purs, on peut déduire les énergies de réseau des am-

moniacates et, parallèlement, par le calcul approché des chaleurs de dilatation du réseau E_n, obtenir les chaleurs de fixation A'_n de NH_3 sur le cation. La condition nécessaire d'existence d'un ammoniacate contenant n molécule de NH_3 est alors $|A'_n| > E_n$ entraînant $Q_n<0$; l'expérience montre qu'elle n'est pas suffisante (8). En effet, pour tous les systèmes sel métallique-ammoniac comportant une suite d'ammoniacates, à chacun desquels correspondent donc des valeurs discrètes de n, le rapport Q_n/n, qui n'est autre que la chaleur molaire globale de fixation de l'ammoniac décroît en valeur absolue lorsque n prend des valeurs de plus en plus grandes. En d'autres termes, plus on introduit d'ammoniac dans un réseau cristallin solide (en augmentant par exemple la pression du gaz à température constante) plus la chaleur molaire globale dégagée par cette réaction est faible jusqu'à atteindre d'ailleurs une valeur minimale voisine de la chaleur de liquéfaction de l'ammoniac, si la température reste inférieure à la température critique du gaz.

A la condition d'existence des ammoniacates $Q_n < 0$ s'ajoute donc une restriction : $|Q_n/n|$ doit décroître pour n croissant. Ces deux conditions permettant de rendre compte de l'existence des ammoniacates de certains sels. Il est bien connu, en effet, que certains fluorures métalliques anhydres ne se combinent pas à l'ammoniac ; cela est dû à la forte compacité de leur réseau à laquelle correspond une chaleur de dilatation très importante pouvant devenir supérieure à $|A'_n|$ d'où $Q_n > 0$; mais, d'autre part, (9) si dans une première étape le fluorure a pu fixer une molécule d'eau, on observe que ce monohydrate peut fixer jusqu'à 5 molécules d'ammoniac. L'eau de moment dipolaire permanent plus élevé sert de molécule "pionnier" et dilate suffisamment le réseau du fluorure anhydre pour que la chaleur de dilatation ultérieure devienne plus faible que $|A'_n|$; la fixation de molécules d'ammoniac devient alors possible.

Par ailleurs, la restriction $|Q_n/n|$ décroissant si n croît explique qu'un sel métallique ne donne pas forcément naissance à une suite d'ammoniacates (8). En effet, la chaleur molaire de fixation de n moles d'ammoniac sur le sel anhydre $\frac{Q_n}{n_{A'}} = \frac{A'_n}{n} + \frac{E_n}{n}$ résulte de la différence de deux chaleurs dont l'une $\frac{A'_n}{n}$ varie d'une façon monotone avec n, mais dont l'autre $\frac{E_n}{n}$ varie d'une façon plus complexe, les courbes $E_n = f(n)$ ayant probablement une allure sigmoïde. Ainsi dans ces conditions, certains systèmes tels que $NaCl\text{-}NH_3$ ou $BaCl_2\text{-}NH_3$ ne peuvent donner naissance qu'à des ammoniacates "riches" en ammoniac (respectivement penta et octoammoniacates), car les valeurs $|\frac{Q_n}{n}|$ ne deviennent inférieures à $|\frac{Q_n - 1}{n - 1}|$ que pour $n > 5$ et $n > 8$ respectivement.

Dans d'autres séries d'ammoniacates, par exemple, pour le système $CaBr_2\text{-}NH_3$, il n'a pas été mis en évidence de composés intermédiaires entre $CaBr_2$, $2NH_3$ et $CaBr_2$, $6NH_3$. Cette absence s'interprète en admettant que la condition expérimentale d'existence d'un ammoniacate (décroissance de $|\frac{Q_n}{n}|$ lorsque n croît) n'est pas satisfaite pour certaines valeurs de n (ici pour $2 < n < 6$).

Cette analyse a été étendue à d'autres systèmes plus ou moins proches tels que les composés métaux - ammoniac, les polyhalogénures, les polysulfures, polyoxydes, thiohydrates (8).

Un certain nombre de remarques peuvent être faites tout d'abord sur les valeurs de n : si le nombre de molécules d'ammoniac fixé par cation est souvent entier, il existe néanmoins de nombreux cas où il est fractionnaire. Nous verrons dans le cas de l'ammoniacate de chlorure de sodium que cette particularité s'interprète (10) en faisant intervenir une double coordination du cation (penta ou hexa - coordonné dans $NaCl,5,14\ NH_3$).

D'autre part si les distances interatomiques d'un cristal anhydre subissent des écarts par rapport à celles du cristal parfait, il en résulte une variation de l'énergie réticulaire qui peut se répercuter sur la chaleur de dilatation E_n. On peut alors concevoir l'existence d'un ammoniacate supplémentaire ou l'absence d'un ammoniacate normalement prévu comme liées à l'importance de ces perturbations. On pourrait trouver là une explication aux doutes qui se manifestent parfois sur l'existence de certains ammoniacates (1) ainsi qu'à la métastabilité apparente constatée fréquemment dans de nombreux autres systèmes équilibrés donnant lieu à une série de composés dont l'identification par décompositions successives apparaît souvent beaucoup plus aisée que par synthèse.

Remarquons que la condition limite d'existence des ammoniacates : $\left|\frac{Q_n}{n}\right|$ supérieure à la chaleur de liquéfaction de l'ammoniac n'intervient plus (11) si l'on considère des températures et pressions supérieures aux températures et pressions critiques du gaz.
Ainsi $FeCl_2$ dans le domaine hypocritique, forme des ammoniacates en 1, 2, $6NH_3$; dans le domaine hypercritique ces ammoniacates subsistent mais viennent s'y ajouter deux nouveaux composés en 7 et $8NH_3$ dont la pression d'équilibre, au lieu de croître de façon monotone en fonction de la température passe par un minimum pour une température voisine de la température critique.

C - PARTICULARITES DES SYSTEMES SELS METALLIQUES - AMMONIAC -

Le comportement physicochimique des ammoniacates peut varier considérablement d'un sel métallique à l'autre. Dans de nombreux cas, il est différent de celui d'un système monovariant classique tel que

nous l'avons défini plus haut. Ainsi l'action de l'ammoniac liquéfié ou non sur le sel d'un métal autre qu'alcalin ou alcalino-terreux, peut conduire à des composés chimiquement irréversibles dont la décomposition progressive sous atmosphère d'ammoniac donne naissance à des corps différents du sel initial et de l'ammoniac (12) ; alors peuvent apparaître un halogénure d'ammonium (13) à (17) et des amides solides dans lesquels le radical NH_2 se substitue plus ou moins à l'halogène (18) à (20), des nitrures (19) (21) (22) ou même le métal pur (23). La réduction de l'anion lorsque ce dernier contient de l'oxygène (24) peut également survenir et conduire à la formation de sulfures à partir des sulfates (25) (26) ; cette réaction dans le cas des chlorates (27), des chromates (28), et des nitrates (29) prend même une allure exothermique explosive.

L'état physique de l'ammoniacate peut être affecté par le domaine de température où il se forme ; en effet s'il n'est pas prouvé que des cas d'allotropie cristalline puissent se produire, du moins observe-t-on la fusion de certains ammoniacates (30) (31) (32) et même leur vaporisation (31) à (33).

Par ailleurs, le système peut se comporter comme divariant soit en raison du caractère zéolitique de la structure du solide (14) (34) soit par insertion dans le cristal de molécules gazeuses, soit encore par solubilisation mutuelle des partenaires de la réaction de façon analogue aux cas de certains systèmes sel - eau (35).

Enfin, en ce qui concerne la liaison entre l'ammoniac et le sel, l'interaction ion-dipôle n'est qu'un cas limite car on a pu montrer que la nature et la force de la liaison entre molécule NH_3 et ion sont fortement influencées par les déformations plus ou moins grandes qu'ils produisent l'un sur l'autre, ce qui se traduit souvent par une augmentation de la "proportion" de covalence de la liaison considérée.

Ces caractéristiques ont pu être expérimentalement précisées par spectroscopie infrarouge (36) à (40) et par des mesures magnétiques (41 à 45) ou par analyse radiocristallographique (46). En outre, lorsqu'un ammoniacate inférieur d'un sel met en jeu une liaison covalente entre le métal et le gaz, cette liaison évolue vers le type ion-dipôle à mesure que l'ammoniacate s'enrichit en ammoniac.

D - EVOLUTION DES SYSTEMES SELS METALLIQUES - AMMONIAC -

L'accord n'est pas unanime à propos de la composition des ammoniacates (30) (47) (48) souvent déterminée en étudiant le passage d'un état d'équilibre à un autre. En effet, il est parfois difficile d'atteindre la stoechiométrie pour un composé (49) à (51) même en présence du gaz liquéfié (30) ; d'autre part la différence de réactivité de plusieurs échantillons d'un même sel est liée à la différence de leurs origines notamment à leurs modes de préparation (50) (52) (54). Enfin, la mise en évidence par décomposition progressive d'un ammoniacate supérieur, de phases solides intermédiaires, peut dépendre des conditions expérimentales adoptées : ainsi (27) le pentaammoniacate de sulfate de cuivre ($CuSO_4$,$5NH_3$) se décompose, en atmosphère d'air sec, sans qu'il soit possible de mettre en évidence le composé en $4NH_3$ alors qu'il apparaît nettement lorsqu'on opère en atmosphère d'ammoniac.

Les données sur les pressions d'équilibre font également apparaître des divergences entre les expérimentateurs (30) (51) (55) (56) attribuables en partie à l'importance du délai nécessaire pour atteindre l'équilibre définitif (30) (49) (50) (53) (57) (58).

Quant aux études cinétiques de l'évolution de ces systèmes, elles ont surtout porté sur la fixation globale de l'ammoniac sur un sel pur ou sur son extraction d'un ammoniacate supérieur ; les réactions de formation ou de décomposition d'un ammoniacate déterminé n'ont généralement pas été étudiées sous cet angle ; certains auteurs ont noté l'existence de produits intermédiaires instables (59), l'importance des phénomènes de diffusion gazeuse et celle de l'histoire antérieure du solide initial (60) à (62). Les recherches les plus détaillées sont dues à des équipes russes dans le cas de la fixation de l'ammoniac par les sels purs (63) à (74) ou les sels doubles (2) (3) (75). Malgré la formation plus ou moins nettement observable de composés intermédiaires successifs, l'analyse des courbes représentant la quantité globale d'ammoniac fixée en fonction du temps a permis à ces auteurs de déterminer l'influence sur la vitesse d'évolution de la diffusion moléculaire du gaz, de la solubilité mutuelle de certains ammoniacates intermédiaires, de la température à pression constante, de la liquéfaction temporaire d'une phase cristallisant par la suite (76) de la présence de gaz étrangers (77) comme la vapeur d'eau (78) ou de l'irréversibilité chimique (79).

A notre connaissance, les deux études cinétiques de formation ou de décomposition d'un ammoniacate déterminé concernent d'une part le système LiCl - NH_3 (127) d'autre part le système LiBr - NH_3 (80) (81). La réaction $LiCl,4NH_3 \rightarrow LiCl,3NH_3 + NH_3$ et la réaction inverse se déroulent en régime linéaire. Dans le second cas, lorsque les conditions sont telles que le monoammoniacate $LiBr,NH_3$ apparaît seul la progression à vitesse constante de l'interface réactionnel a pu être observée. Quant aux réactions de décomposition de $LiBr,NH_3$ elles ont été étudiées en fonction de la température, à pression constante. Le même type de progression de la réaction est mis en évidence ainsi que des énergies d'activation variables avec les conditions d'expériences.

Comme on le constate, l'étude de la vitesse d'évolution des systèmes sels métalliques-ammoniac n'a donc fait l'objet que de très peu de travaux expérimentaux dans le domaine des très faibles affinités de réaction. Les deux systèmes auxquels cette thèse est consacrée ($LiBr-NH_3$ et $NaCl-NH_3$) ont été choisis à la suite d'expériences préliminaires qui ont confirmé ou montré leur grande réactivité près de l'équilibre. Ces systèmes constituent des exemples simples qui se caractérisent essentiellement par les différences des rapports de volume entre l'ammoniacate et le sel métallique (respectivement 1,8 et 4,8) et surtout par les différences des rapports entre les pressions d'équilibre des systèmes et les pressions de vapeur saturante (respectivement de l'ordre de 1/300 et 1/2) de l'ammoniac.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La thermogravimétrie isotherme et isobare, technique expérimentale principalement utilisée dans notre étude permet de déterminer, à partir de la variation de poids de l'échantillon solide, le taux de conversion des réactions et les quantités de gaz fixées par adsorption. Elle met en oeuvre une balance à hélice de silice thermorégulée (figure 1), dont on observe les variations de longueur (de l'ordre du millimètre par milligramme) en enregistrant par l'intermédiaire de deux miroirs et d'un suiveur mécanique de spot (82) les déplacements d'un écran partiellement opaque et solidaire de l'hélice. L'amplification optique des mouvements verticaux est voisine de 70 ce qui correspond sur l'enregistreur à une sensibilité de l'ordre de 1/100 de milligramme. L'étalonnage de l'allongement du ressort en fonction des masses qu'il supporte est réalisé à l'aide d'un cathétomètre.

Le volume dans lequel se trouve la nacelle est délimité par un diaphragme dans le but d'homogénéiser la température du gaz qui est fixée grâce à un bain thermostatique régulé. Le liquide employé dépend naturellement de la gamme de température explorée : a) 150 à 100°C : huile végétale ou siliconée ; b) 100 à 0°C : eau ; c) moins de 0°C : alcool méthylique. Pour les traitements effectués aux températures supérieures à 150°C, un four remplace le bain thermostatique. Pour atteindre et maintenir les températures inférieures à l'ambiante le bain thermostatique est refroidi :

- soit par l'immersion de l'échangeur froid d'une machine frigorifique : la régulation de température est alors obtenue en règlant l'alimentation électrique d'une résistance chauffante par un thermomètre à contact,

- soit par circulation directe, grâce à une électropompe, du liquide thermostatique régulé, le liquide est refoulé dans un échangeur en forme de serpentin plongé lui-même dans un deuxième bain maintenu à température plus basse que la température de régulation par un compresseur frigorifique ou un mélange CO_2 solide - acétone. Il est ainsi possible d'assurer autour du réacteur une température constante à 0,05°C près ; on a vérifié d'autre part, que la température du gaz aux pressions utilisées, ne diffère jamais de la température du bain de plus de 0,1°C.

L'installation de vide est classique. Elle comprend une pompe à vapeurs de mercure et des pièges à air liquide ; un vide de l'ordre de 10^{-3} torr est facilement atteint ; cependant la solubilisation de l'ammoniac dans les graisses de rodages et de robinets et son dégagement sous vide ne permet de maintenir ce vide en régime statique qu'après une longue période de pompage.

L'ammoniac (Société chimique de la Grande Paroisse - pur à 99,7 %) est débarrassé des dernières traces d'eau par passage sur du chlorure de calcium anhydre et du sodium en fils, puis il subit une condensation prolongée sur du sodium et trois distillations fractionnées sous pression réduite. Son stockage est réalisé dans des réserves de vingt litres. L'introduction du gaz ou la modification de la pression dans la balance sont réglées à l'aide d'une vanne de Fugacci. Les pressions sont mesurées sur un manomètre absolu à mercure lu au cathétomètre (précision de lecture : ± 0,05 mm) et leur variation est repérée au moyen d'un suiveur de niveau délivrant une différence de potentiel fonction linéaire de la position du ménisque d'une

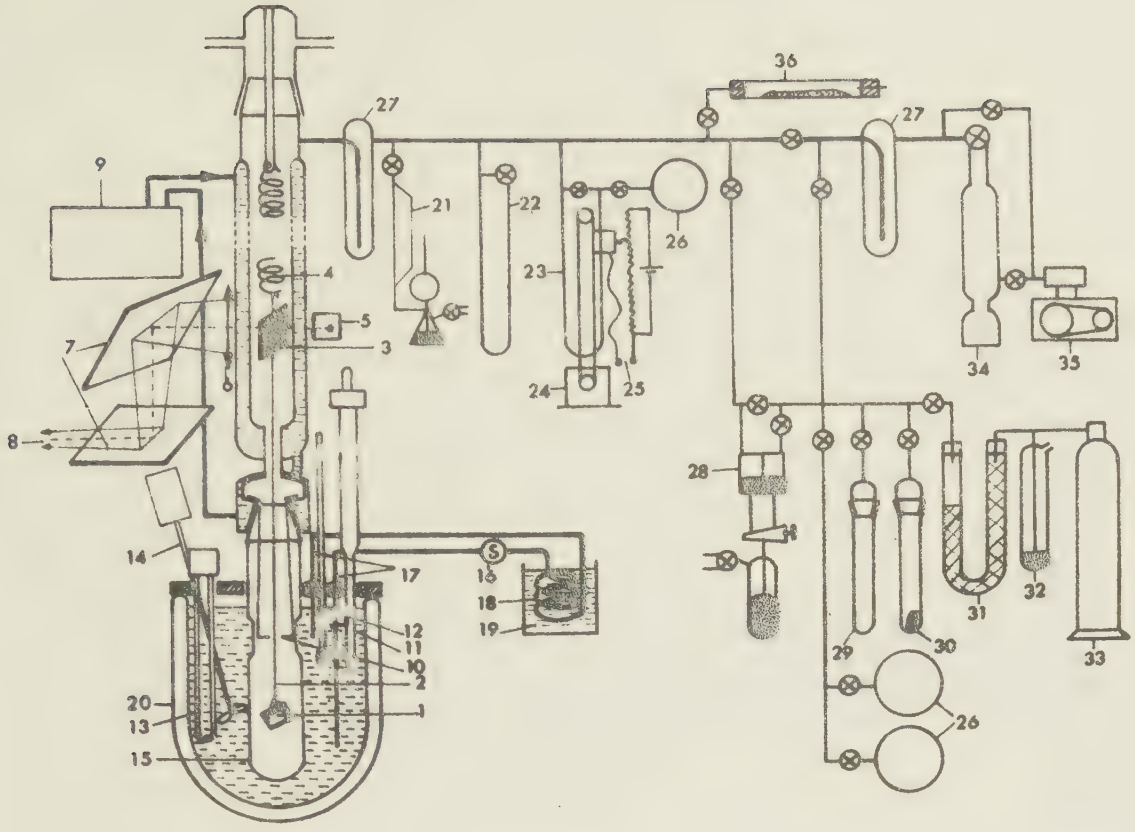


Fig. 1

1 Nacelle
2 Fil de suspension
3 Ecran
4 Hélice de silice
5 Lampe et condenseur
6 Objectif
7 Miroir
8 Vers le suiveur de spot
9 Thermostat à circulation d'eau
10 Diaphragme
11 Thermomètre à contact
12 Thermomètre de mesure
13 Résistance chauffante
14 Agitateur
15 Tube laboratoire
16 Electropompe
17 Tubes plongeurs
18 Serpentin échanteur de température
19 Bain à basse température entretenue
20 Vase de DEWAR
21 Jauge de MAC LEOD
22 Manomètre de mesure
23 Manomètre différenciel
24 Suiveur de niveau
25 Vers l'enregistreur potentiométrique
26 Réserves d'ammoniac
27 Pièges
28 Vanne de FUGACCI
29 Piège pour condensation d'ammoniac
30 Piège pour condensation d'ammoniac sur sodium
31 Tube desséchant à $CaCl_2$ et Na en fils
32 Soupape de sûreté
33 Ammoniac comprimé
34 Trompe à vapeur de mercure
35 Pompe à palettes
36 Piège à P_2O_5

des branches d'un manomètre différentiel à mercure. Cette différence de potentiel ainsi que la force électromotrice d'un couple thermoélectrique plongé dans le bain thermostatique sont enregistrées à l'aide des techniques habituelles

On dispose les échantillons pulvérulents dont l'origine et les caractéristiques seront précisées ultérieurement sur des nacelles en verre pyrex massif ou en tissu de verre pyrex lorsqu'il s'agit d'études cinétiques. Dans ce dernier cas, la dispersion maximale des grains sur la surface fibreuse est obtenue par saupoudrage (photo 1), en évitant la création d'amoncellements locaux de grains susceptibles de perturber la circulation du gaz réactionnel et de nuire à l'homogénéité de la température. La nacelle en verre massif a paru préférable pour l'étude de l'adsorption de l'ammoniac près des conditions de sa liquéfaction, car en raison de l'aire spécifique relativement grande de la nacelle en tissu de verre, des erreurs importantes risquent de s'introduire dans les mesures ; dans tous les cas, un étalonnage a été réalisé avant toute mesure.

L'observation directe au microscope optique de cristaux de chlorure de sodium portés à différentes températures inférieures à l'ambiante et soumis à des pressions d'ammoniac contrôlées, a pu être réalisée grâce au dispositif représenté figure 2. Dans une cellule étanche métallique contenant le cristal, est ménagée une fenêtre d'observation réalisée au moyen d'une lame à faces parallèles à travers laquelle s'effectuent à la fois l'éclairage du cristal et son observation au moyen d'une forte loupe binoculaire à grande distance frontale, équipée d'un dispositif photographique. Cette cellule est entièrement immergée dans un bain d'alcool méthylique maintenu à température constante (± 0,2°C) suivant la technique de circulation du liquide thermostatique décrite plus haut. Pendant la prise de vue, on interrompt l'agitation du liquide afin que sa surface reste parfaitement plane et immobile.

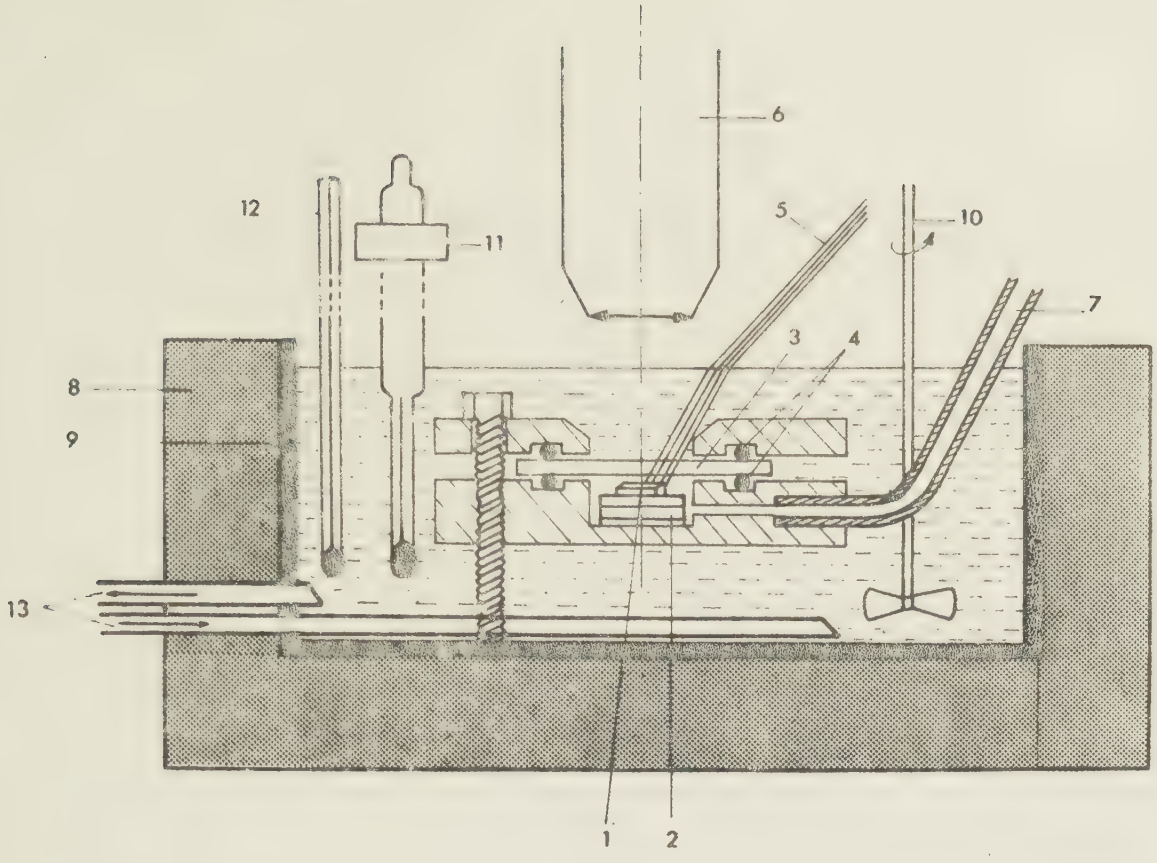


Fig. 2

1 Cristal observé
2 Porte échantillon
3 Lame de verre circulaire à faces parallèles
4 Joints toriques
5 Faisceau de lumière incidente
6 Montage photographique
7 Arrivée d'ammoniac
8 Isolant thermique
9 Alcool méthylique
10 Agitateur
11 Thermomètre à contact
12 Thermomètre de mesure
13 Arrivée et départ d'alcool méthylique réfrigéré

Pour observer par microscopie électronique une face cristalline de chlorure de sodium, nous avons utilisé comme technique :

- la microscopie électronique classique par transmission d'une réplique au carbone obtenue après dissolution dans l'eau pure du cristal ;

- la microscopie électronique à balayage (Stéréoscan) ; la surface du cristal est recouverte au préalable d'une mince couche d'or ; ces deux techniques se sont révélées complémentaires.

Les observations radiocristallographiques à basse température ont été obtenues en adaptant à un goniomètre classique un dispositif décrit dans la figure 3 et dont la réalisation analogue à celle de D. LOUER et WEIGEL (84) répond aux impératifs suivants :

a) Maintien d'une température aussi bien définie et homogène que possible, au sein d'un échantillon pulvérulent.

b) Protection contre la condensation et le givrage de la vapeur d'eau atmosphérique.

c) Nécessité de s'affranchir au mieux des perturbations dues à la lenteur des échanges thermiques et des diffusions gazeuses au sein de la poudre.

d) Résistance de l'enceinte à la corrosion par l'ammoniac sec, et étanchéité suffisante pour y maintenir une pression de quelques torrs.

e) Adaptation simple et rapide à un goniomètre courant permettant de limiter l'immobilisation d'un diffractographe.

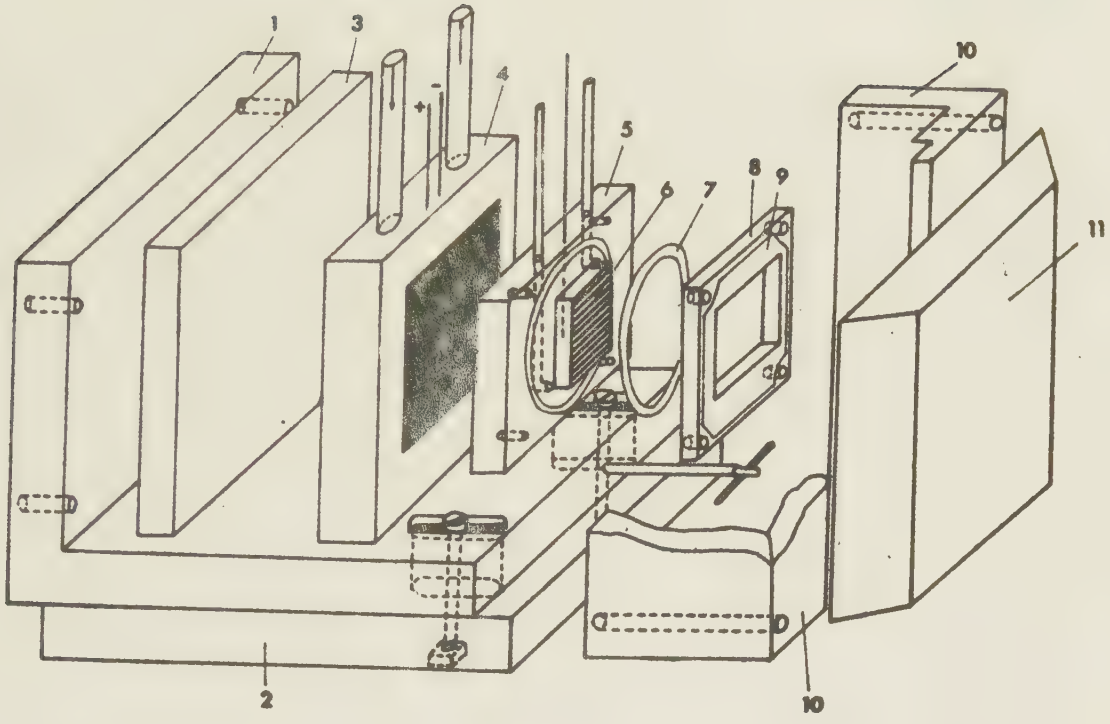


Fig. 3 Dispositif d'observation radiocristallographique

f) Nécessité de disposer d'un étalon de référence cristallographique.

L'élément de base de l'appareil (fig. 3) est constitué par un module thermoélectrique CAMBION à refroidissement à eau, d'une puissance de 19 watts. Sur sa surface froide est appliqué le support d'échantillon. Cet ensemble est rendu solidaire du goniomètre par l'intermédiaire des pièces 1 et 2 (nylon) qui permettent de fixer la position de l'échantillon par rapport à l'axe du rayonnement X et d'assurer la rotation de l'ensemble sur l'axe du goniomètre. L'élément thermoélectrique 4, isolé de la pièce 1 par une plaque de polystyrène expansé 3, reçoit un courant continu (maximum 6A) fourni par une alimentation stabilisée. La température de l'eau du radiateur est maintenue à 0°C à l'aide d'un mélange de glace et d'eau dont la circulation est assurée par une pompe péristaltique. La consommation de glace, dans ces conditions, est de l'ordre de 20 kg par 24 heures. Le support d'échantillon est constitué de deux parties distinctes, 5 et 6. Dans la première, 5, (en aluminium pur) sont ménagées des canalisations pour la circulation du gaz et le logement d'un thermocouple de mesure THERMOCOAX dont l'extrémité est située au centre du porte-échantillon. Dans la deuxième partie, 6, réalisée en or, sont creusées une dizaine de rainures horizontales de 1mm sur 1mm supportant l'échantillon pulvérulent. La disposition et les dimensions de ces rainures se sont révélées satisfaisantes pour assurer la focalisation des rayons X sur l'échantillon, l'écoulement du gaz à travers celui-ci et pour obtenir une intensité suffisante du spectre de diffraction de l'or utilisé comme étalon. Le cadre 8 sur lequel est collée une feuille de mylar de 10µ d'épaisseur, à l'aide de graisse à vide ou d'araldite, est vissé sur le porte-échantillon 5 ; l'étanchéité est assurée par le joint torique 7. On applique l'ensemble sur la pièce 1 par les pièces 10 en nylon qui prennent appui sur le support d'échantillon 5. Une plaque biseautée 11, en polystyrène expansé, calorifuge l'échantillon. L'ensemble de la cellule est, avant chaque utilisation,

soigneusement calfeutré afin d'éviter le givrage au cours d'un fonctionnement de longue durée. Le mylar et le polystyrène expansé limitent l'utilisation de ce dispositif à des angles θ supérieurs à 14° (avec CuK_α) par suite de l'apparition d'un anneau de diffusion qui leur est dû. Cette limitation est acceptable dans nos expériences ; cependant on pourrait élargir le domaine vers les petits angles en remplaçant le mylar et le polystyrène par d'autres matériaux. La température la plus basse que l'on peut atteindre est de - 38°C ; son maintien à ± 0,1°C est assuré facilement pendant plusieurs jours consécutifs pour peu que la température de circulation de l'eau du radiateur et l'intensité du courant soient constantes (dans notre cas, l'intensité est maintenue à 10^{-4} près).

Si l'on disposait d'un thermoélément de performances supérieures à celles du nôtre, on pourrait obtenir des températures, soit du même ordre de grandeur en utilisant directement l'eau courante dans le radiateur, soit plus basse, en maintenant, comme nous l'avons fait, cette eau à 0°C. La faible inertie thermique de l'ensemble permet une modification rapide de la température : passage de 0°C à - 30°C ou de - 20°C à - 25°C en quelques minutes.

A l'exception de l'alimentation stabilisée en courant continu tous les autres dispositifs annexes ont été rassemblés sur un même bâti mobile permettant le déplacement aisé de l'ensemble.

Dans une expérience de contrôle, nous avons déterminé l'écart de température entre le thermocouple de mesure et l'échantillon pulvérulent, en introduisant, au sein de celui-ci un second thermocouple ; cet écart s'est toujours révélé inférieur à 0,4°C, dans nos conditions opératoires.

Enfin, un appareil à analyse thermique différentielle (figure

1 Extrémité filetée d'un des trois guides-supports permettant le centrage du système.

2 Diaphragme supportant le système.

3 Extrémité de la jaquette de la thermobalance.

4 Fils du thermocouple.

5 Un des trois guides-supports en métal inoxydable.

6 Sortie de thermocouple (joint en "araldite").

7 Tube bifilaire en silice.

8 Pièce en verre pyrex fixe.

9 Goupille de fixation de la paroi latérale.

10 Diaphragme mobile supérieur de l'enceinte.

11 Suspension de la nacelle.

12 Nacelle.

13 Coupelles en platine (A.B. soudures montées en opposition constituant le système différentiel ; C. soudure opposée à une soudure froide donnant la température).

14 Disque plein inférieur de l'enceinte.

15 Paroi latérale de l'enceinte.

16 Tube laboratoire en verre pyrex.

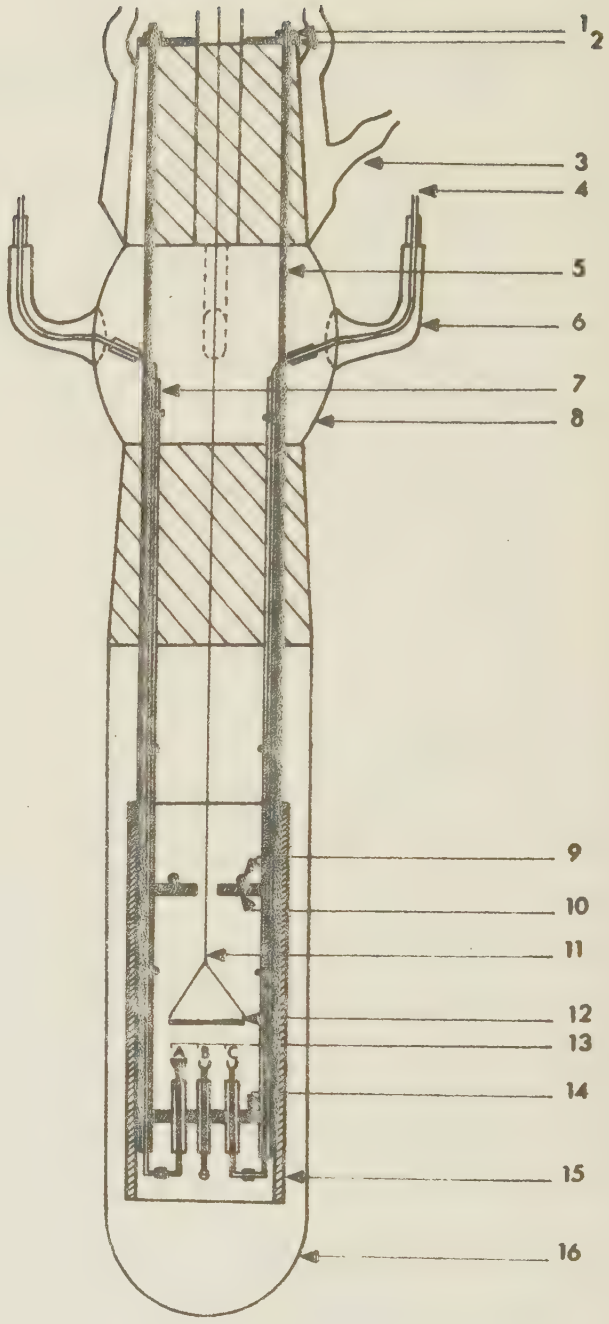


Fig. 4 Dispositif A. T. D.

4), mis au point au laboratoire (85) (86), permet de déceler à l'intérieur même de la thermobalance et dans les conditions des études cinétiques, les effets thermiques liés aux réactions ; on dispose alors de données quasiment simultanées sur le changement de poids de l'échantillon et sur l'effet thermique.

CHAPITRE III

ETUDE DU SYSTEME $LiBr,NH_3$

La fixation de NH_3 par LiBr solide donne naissance (30) (47) et (48) selon les conditions de température et de pression aux ammoniacates $LiBr,nNH_3$ avec n = 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7,5. Nous avons choisi d'étudier ici :

a) la formation et la décomposition de $LiBr,NH_3$ afin de préciser les caractéristiques cinétiques de ces réactions qui peuvent être analysées dans un domaine expérimental relativement important

b) la transformation réversible de $LiBr,NH_3$ en $LiBr,3NH_3$ au cours de laquelle nous observerons dans une partie du domaine de température exploré, quelques-uns des effets dus à l'existence d'une phase solide intermédiaire stable $LiBr,2NH_3$. Les domaines de stabilité de ces composés et les courbes d'équilibre qui les limitent sont représentés dans la figure 5 établie d'après HART et PARTINGTON (30). A l'exception de $LiBr,2NH_3$ qui fond à 75°C, toutes les phases condensées sont solides, non miscibles et de composition bien établie.

A - ETUDE DE L'EVOLUTION DU SYSTEME $LiBr-NH_3$ - $LiBr,NH_3$.

1 - Conditions expérimentales.

L'échantillon de LiBr polycristallin (tamisé dans une boîte à gant anhydre ; granulométrie 40 - 50µ), dont la masse est de l'ordre

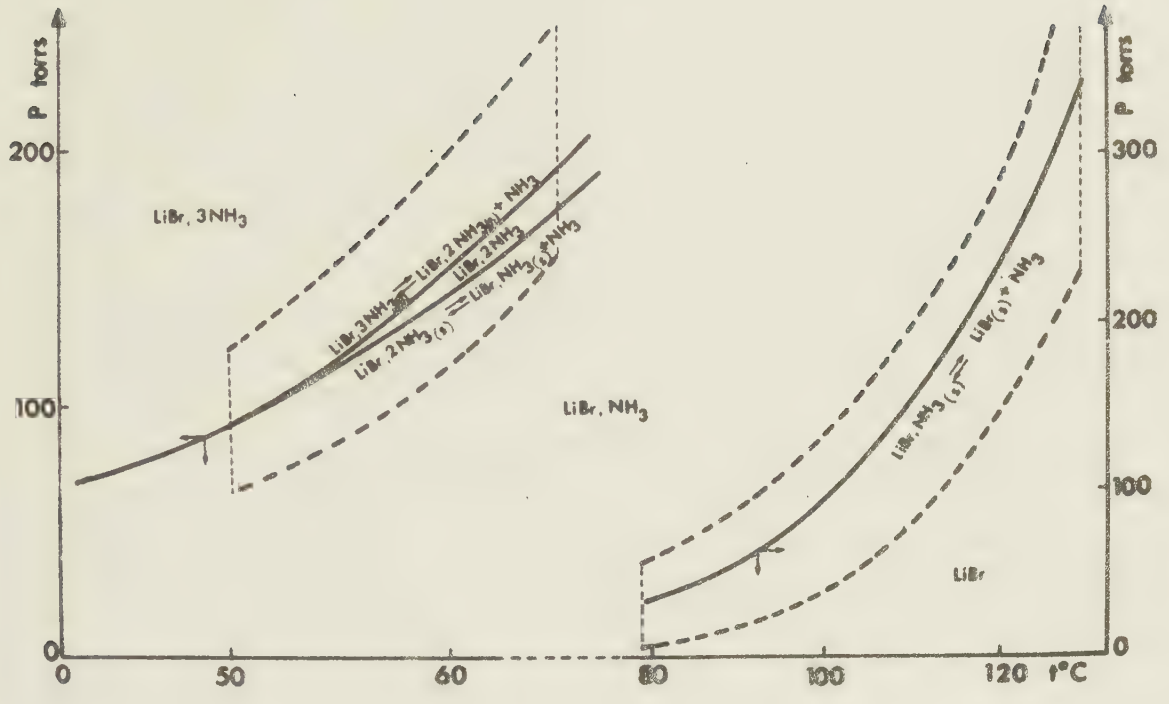


Fig. 5 Diagramme T - P du système Li Br - NH_3

de 15 mg et la pureté supérieure à 99 % est préablement désséché dans un courant de bromure d'hydrogène anhydre. Rappelons que ce sel est très hygroscopique et déliquescent, ce qui lui interdit tout contact avec l'atmosphère ambiante. La fixation de l'ammoniac sur un échantillon vierge de tout contact antérieur avec ce gaz est, comme l'ont remarqué M. PAVLIOUTCHENKO et T. TORGONSKAÏA (71), plusieurs dizaines de fois plus lente qu'après 1 cycle de combinaison et décomposition successives. Cette observation déjà faite au laboratoire dans un cas analogue (87), nous a incités à opérer toujours sur le même échantillon auquel on fera donc subir des cycles de combinaison-décomposition. Dans ces conditions, la fixation de l'ammoniac sur le sel pur ne s'observe qu'à des températures et pressions de gaz correspondant au domaine de stabilité de l'ammoniacate, et les quantités de gaz fixées sont parfaitement stoechiométriques. La quantité d'ammoniac retenue par adsorption est expérimentalement négligeable ce qui résulte en partie de la faible valeur du rapport entre les pressions expérimentales et la pression de vapeur saturante de l'ammoniac.

L'étude cinétique est effectuée par gravimétrie dans un domaine de température s'étendant de 80 à 130°C. On réalise différentes séries d'expériences en fixant pour chacune d'elles la température ; dans une série, chaque évolution est provoquée en modifiant la pression à partir d'une valeur pour laquelle le solide initial est stable ; dans ces conditions expérimentales (faible variation relative de la pression) les équilibres thermiques sont rapidement établis de sorte que dès le changement (quasi-instantané) de la pression, la réaction s'effectue dans des conditions isothermes et isobares.

La recherche d'une reproductibilité convenable des enregistrements masse-temps, nous a amenés à ne retenir que les courbes $\alpha = f(t)$ avec α taux de conversion, obtenues avec un corps lui-même formé dans des conditions reproductibles.

Par exemple ; si l'on étudie les réactions de combinaison, il faut non seulement que les réactions de décomposition qui les ont précédées aient été effectuées à température et pression constantes, mais également que les courbes expérimentales masse-temps de ces mêmes réactions aient été obtenues elles-même de façon reproductible. Nous avons ainsi adopté comme conditions standard de combinaison et de décomposition effectuées toutes deux à 100°C les pressions respectives de 126 et 55 torrs.

L'ensemble de ces considérations nous a amenés à suivre le protocole expérimental suivant :

a) on effectue plusieurs cycles de combinaison et de décomposition dans les conditions standard.

b) on porte l'échantillon à la température T_1 de la première série d'expérience et sous une pression P_i telle que le solide soit stable.

c) on provoque l'évolution désirée pour une pression P_{1a} choisie en modifiant la pression de la valeur P_i à la valeur P_{1a}

d) on remène l'échantillon à sa composition initiale dans des conditions standard fixées.

e) on porte de nouveau l'échantillon à la température T_1 dans les mêmes conditions qu'en b).

f) on provoque l'évolution comme en c) par modification de la pression de P_i à P_{1b} etc...

On effectue ainsi toutes les séries d'expériences correspondant à chaque température dans un sens d'évolution puis dans le sens opposé.

2 - Etude de l'influence de la pression sur la vitesse de réaction.

Si l'on considère les courbes expérimentales obtenues $\alpha = f(t)$, on constate qu'elles subissent des déformations selon que l'on opère plus ou moins loin de la pression d'équilibre : (figure 6 et 7). A 100°C, il existe une période initiale à vitesse croissante d'autant plus importante que la pression est plus proche de sa valeur d'équilibre mais ne dépassant jamais $\alpha = 0,2$ en combinaison et 0,4 en décomposition.

Conservation des lois de vitesse.

L'identification de l'étape régulatrice à partir de l'étude de la variation de la vitesse de réaction en fonction des variables intensives (ici T et P), exige que les lois de vitesse en fonction de ces variables intensives se conservent. La détermination du domaine expérimental où cette condition est observée peut être réalisée par l'étude des lois d'avancement elles-mêmes, ou d'une façon équivalente ainsi que l'a montré P. BARRET (88), par celle des valeurs que prennent les rapports des vitesses pour des taux de conversion différents dans les mêmes conditions expérimentales imposées. Nous utiliserons ici cette deuxième méthode et nous appliquerons la première à l'étude de l'évolution du système $NaCl-NaCl,5,14NH_3$.

Pour vérifier que la loi de vitesse en fonction d'un facteur d'action se conserve, il suffit de constater :

- que la vitesse de réaction peut se mettre sous la forme :

$$V_\alpha = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = K_{TP}\ f(\alpha) \quad \text{avec :}$$

K_{TP} : vitesse spécifique indépendante de α.

$f(\alpha)$: aire de l'interface réactionnel indépendante de T et de P.

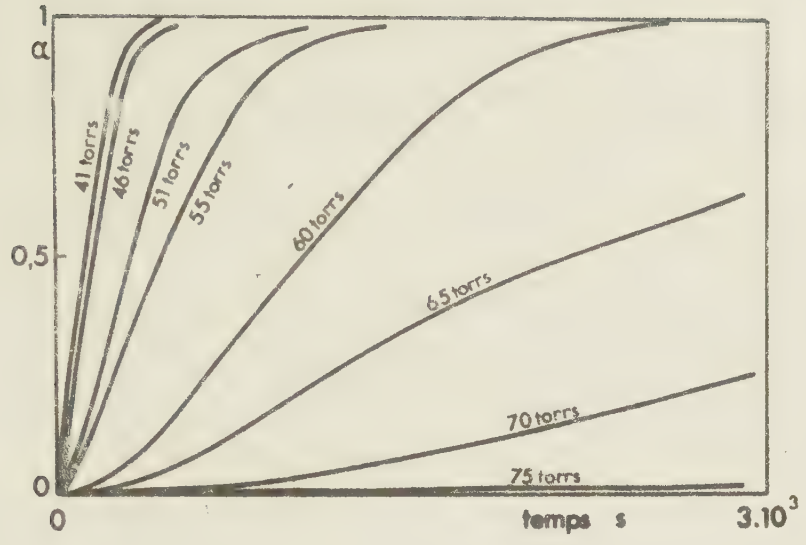


Fig. 6 Décomposition de $LiBr,NH_3$: variation de α en fonction de t à 100°C.

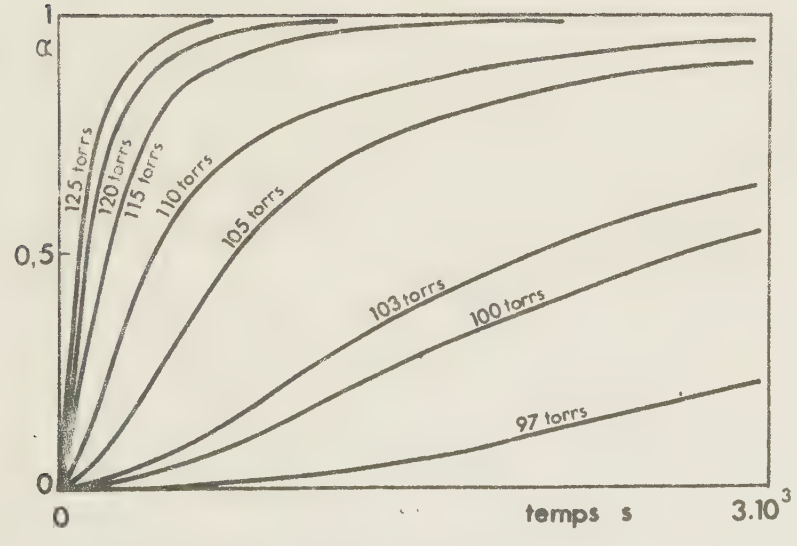


Fig. 7 Combinaison de NH_3 à LiBr : variation de α en fonction de t à 100°C.

Si la fonction f(α) est indépendante de la température et de la pression, le rapport $\frac{V_2}{V_1} = \frac{f_{(\alpha_2)}}{f_{(\alpha_1)}}$ des vitesses instantanées d'une même réaction pour deux taux de conversion déterminés α_2 et α_1 est lui-même indépendant de T et de P. Le régime sera donc conservé selon le critère défini ci-dessus dans la mesure où l'on constate que le rapport reste constant dans le domaine expérimental exploré.

Nous avons déterminé, pour différentes valeurs du taux de conversion de la réaction, des vitesses expérimentales V_α exprimées en variation du taux de conversion par seconde (figures 8 et 9). Les courbes $V_\alpha = f(P)$ exprimant les variations de la vitesse à taux de conversion donné en fonction de la pression présentent, quel que soit α et pour toute température un aspect analogue à celui de la figure 10.

Nous avons adopté pour α_1 la valeur 0,5 et calculé les valeurs de $\rho = \frac{V_\alpha}{V_{0,5}}$ à température constante pour chaque valeur de α et chaque pression. On constate ainsi (figure 11) que, pour les valeurs de la pression les plus éloignées de la pression d'équilibre, les valeurs de ρ, tant à la combinaison qu'à la décomposition, sont constantes. Nous dirons que, dans ces conditions, qui correspondent à la disparition de la phase accélératoire observée au début des courbes α = f(t), la loi d'avancement en fonction du temps est conservée, ρ prend donc pour chaque taux de conversion une valeur constante lorsque la pression s'écarte de la pression d'équilibre, il en est de même à toutes températures. Si l'on reporte sur un graphique, les valeurs $\rho_T^{o(\alpha)}$ obtenues pour chaque température d'expérience, en fonction de α (figure 12), on voit que pour α < 0,8, ces valeurs se groupent sur une première courbe en combinaison, et sur une deuxième courbe en décomposition. La conservation de

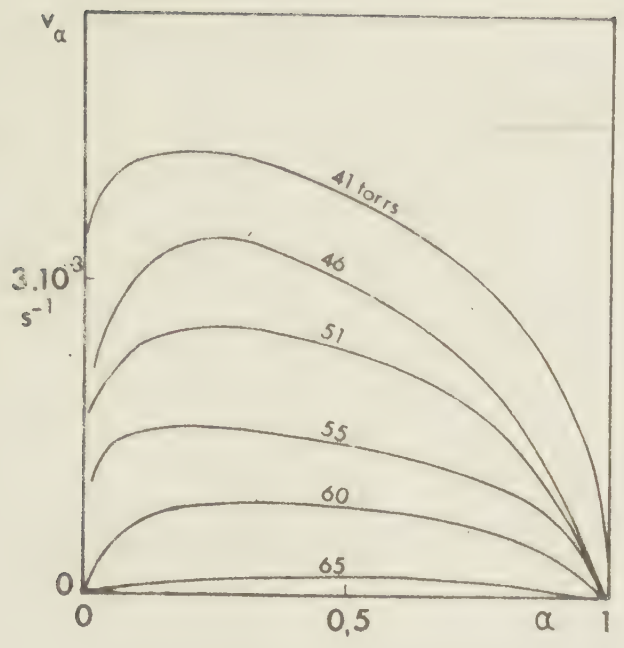


Fig. 8 Décomposition de $LiBr,NH_3$: variation de V_α en fonction de α à différentes pressions pour la température de 100°C.

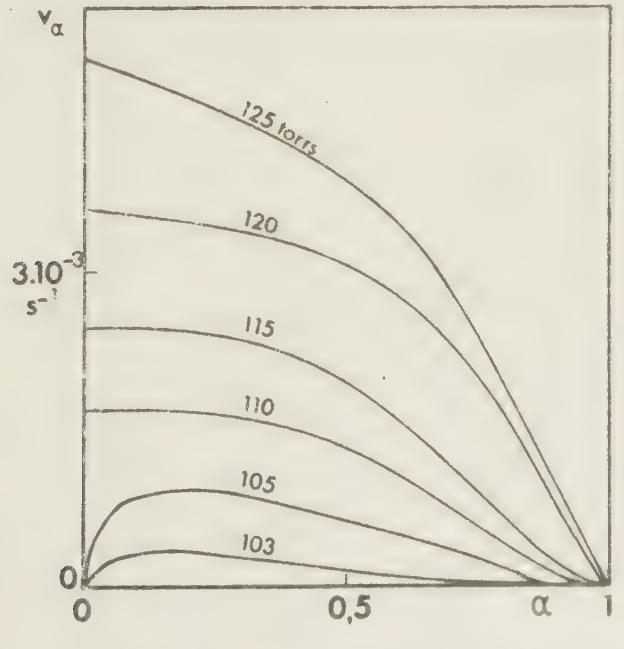


Fig. 9 Formation de $LiBr,NH_3$: variation de V_α en fonction de α à différentes pressions pour la température de 100°C.

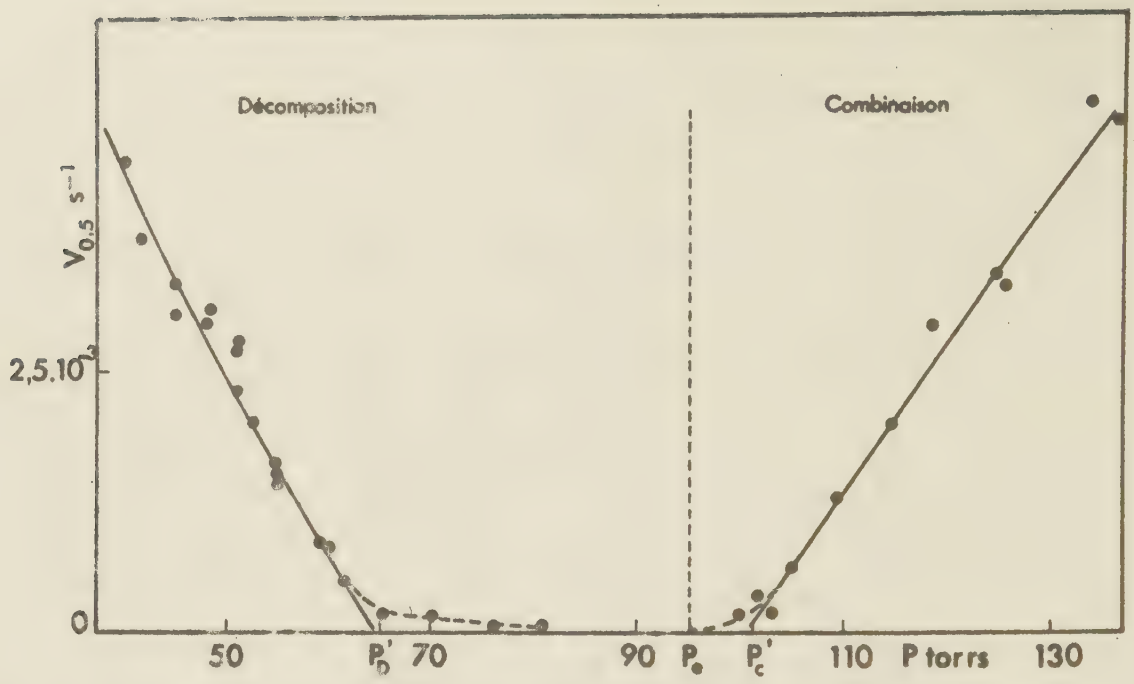


Fig. 10 Variation de $V_{0,5}$ avec la pression (température : 100°C).

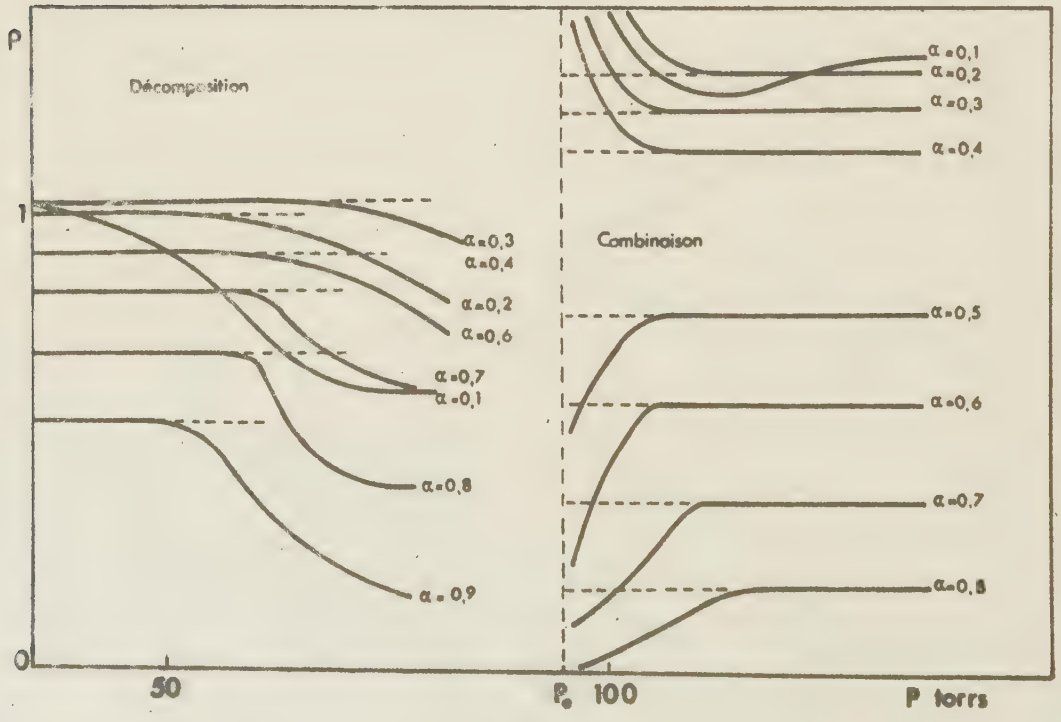


Fig. 11 Variation de ρ avec la pression (température : 100°C).

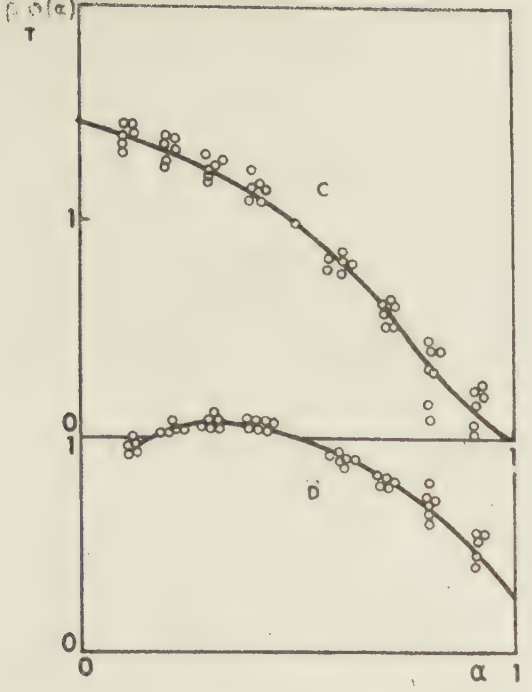


Fig. 12 Evolution de $\rho_T^{o(\alpha)}$ en fonction de α à toute température.

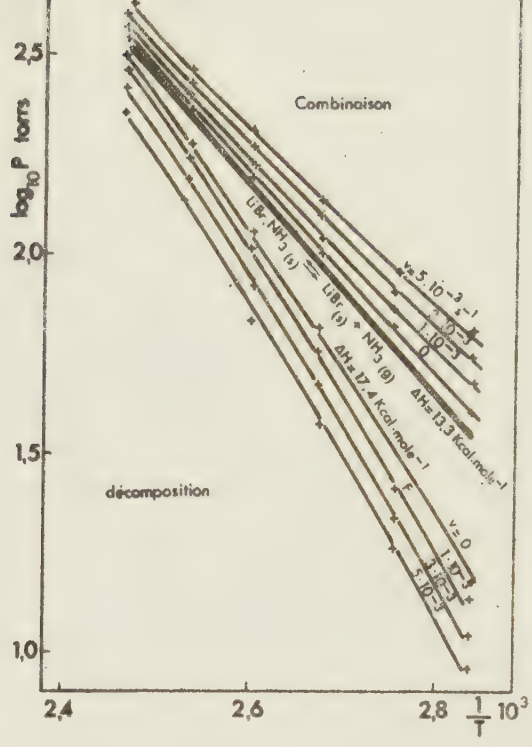
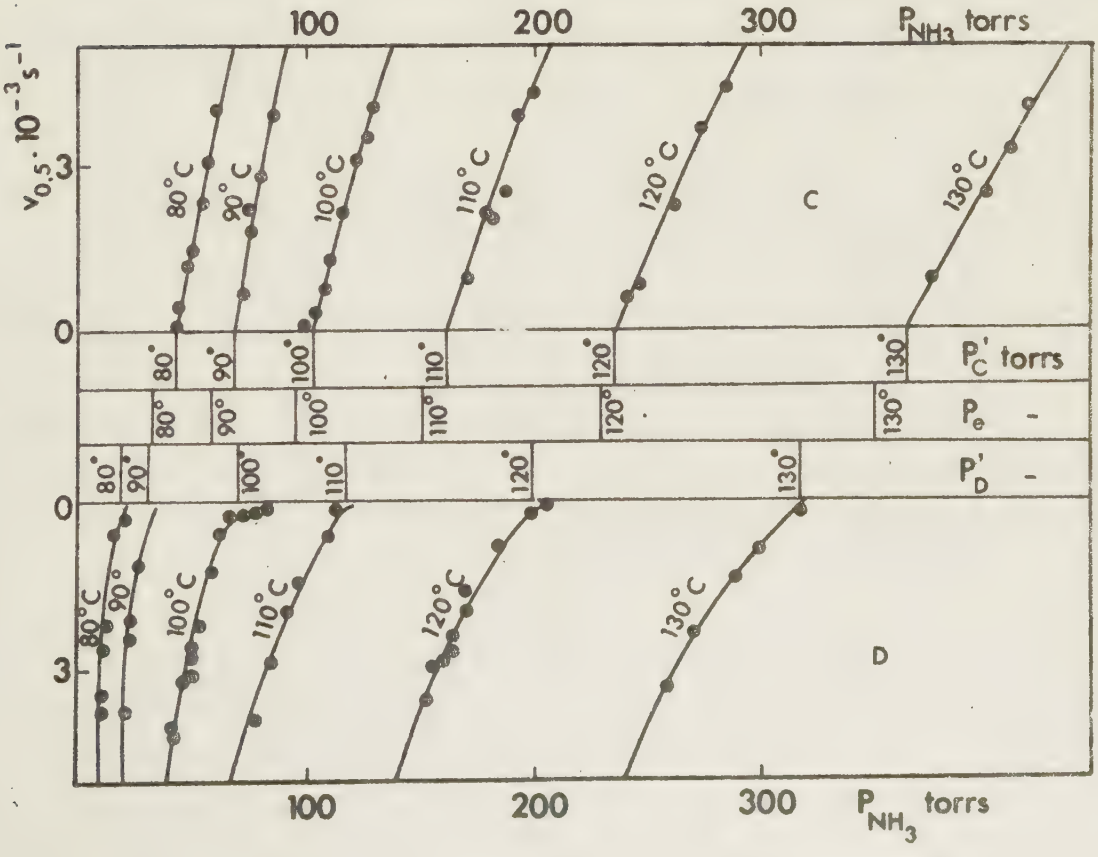


Fig. 14 Courbes "isocinétiques" : valeurs de $\log_{10} P$ en fonction de 1/T pour lesquelles $V_{0,5}$ (v sur la figure) a une valeur déterminée.



g. 13 Variations $\frac{V}{V_{0,5}}$ à différentes pressions et températures.

la loi d'avancement s'étend donc à tout le domaine de température exploré. La variation de la vitesse expérimentale de réaction V_α prise à un taux de conversion α constante (α = 0,5 par exemple) rend complètement compte de la variation de la vitesse de déplacement de l'interface. L'étude de l'évolution du système peut alors se limiter à celle $V_{0,5}$.

Variation de $V_{0,5}$ en fonction de la pression à température constante.

On observe (figures 10 et 13) une croissance régulière de la vitesse de réaction lorsque la valeur de la pression s'éloigne de celle de l'équilibre, cette croissance est une fonction de la pression linéaire en combinaison et non linéaire en décomposition. Il apparaît également que $V_{0,5}$ devient extrêmement faible pour des valeurs de la pression supérieure à P'_D en décomposition et inférieure à P'_C en combinaison, ces deux pressions encadrent la pression d'équilibre P_e déterminée par méthode statique (30). Les valeurs P'_C et P'_D sont pratiquement indépendantes de α pour $0,1 < \alpha < 0,9$. On remarque également que l'écart $P_e - P'_D$ est toujours supérieur à l'écart $P'_C - P_e$.

Considérons d'autre part (figure 14), les valeurs de la pression pour lesquelles $V_{0,5}$ atteint à différentes températures, une valeur fixée ; reportons les valeurs de la pression ainsi obtenues dans un système de coordonnées $\log P - \frac{1}{T}$; on constate alors que pour chaque valeur choisie de la vitesse, les points correspondants se regroupent sur des courbes quasi linéaires que nous qualifierons "d'isocinétiques". Pour la valeur 0 de la vitesse, les logarithmes des pressions sont : $\log P'_C$ et $\log P'_D$.

B - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - Influence des transferts de matière et de chaleur

Les réactions étudiées impliquent des écoulements de gaz et de chaleur entre l'interface réactionnel et le milieu extérieur. Il existe donc entre ces derniers des gradients de température et de pression, aussi faibles soient-ils, en relation avec l'efficacité des divers modes d'écoulement.

Les gradients de pression aussi bien intragranulaires qu'intergranulaires sont dans nos cas expérimentaux difficiles à évaluer, car nous ne disposons d'aucune donnée, ni sur la géométrie des zones d'écoulement gazeux, ni sur la perméabilité des matériaux utilisés. Néanmoins nous pouvons admettre, en première approximation, que les écoulements gazeux pour des réactions effectuées dans nos conditions expérimentales (lit réactionnel)de quelques couches de grains ; vitesses réactionnelles faibles correspondant à des flux gazeux par unité de surface du solide au maximum 10^{-9} mole $NH_3.cm^{-2}.s^{-1}$) ne perturbent pas de façon importante les mesures cinétiques. En effet, si ces transferts gazeux étaient notablement ralentis par une couche de plus en plus épaisse de produit solide, il en résulterait par exemple, pour la réaction de combinaison, une diminution de pression à l'interface réactionnel dont l'importance augmenterait avec la vitesse et le taux de conversion. Les conditions expérimentales réelles dans l'interface tendraient à se rapprocher de celles de l'équilibre, d'où une diminution de la vitesse spécifique et une altération de la loi d'avancement de l'interface. Les valeurs de ρ définies plus haut devraient donc décroître pour les vitesses de réaction les plus grandes, ce qui n'est pas observé.

Remarquons à ce propos que la réaction de combinaison s'accompagne d'une augmentation de volume spécifique de solide (Δ = 1,80), les effets de ces transferts devraient donc être plus apparents à la combinaison qu'à la décomposition, qui provoque une contraction inverse.

Quant aux transferts thermiques, en s'appuyant sur les lois d'écoulement de la chaleur (140), il est parfois possible pour des réacteurs de géométrie simple (surfaces et trajets d'échange à peu près connus) de faire une estimation des limites supérieures des différences de température entre le lit de poudre et la paroi du réacteur, ainsi que B. DELMON (83) le fait par exemple dans le cas d'un réacteur tubulaire à lit fixe et courant gazeux. Avec cet auteur, nous considérerons les différents modes d'écoulement de la chaleur entre la zone interfaciale et la surface totale du tube-laboratoire thermostaté (300 cm^2) en remarquant les points suivants :

a) conduction thermique entre l'interface et la surface externe du solide. Dans notre cas par suite de la grande conductivité thermique des solides (pour LiBr : 2.10^{-2} $cal.cm^{-1}.s^{-1}.K^{-1}$) par rapport à celle du gaz ($\lambda = 7,8.10^{-5}$ $cal.cm^{-1}.s^{-1}.K^{-1}$ à 100°C) on admettra que la température du solide est homogène.

b) échanges par contact et conduction du gaz entre les grains et le support. La transmission de la chaleur entre les grains de petite dimension et le support avec lequel ils sont en contact intime s'effectue beaucoup plus rapidement qu'avec la paroi du tube-laboratoire. En se limitant à la seule conduction par le gaz avec un trajet (z) inférieur au diamètre moyen des grains (de l'ordre de 10^{-4} cm), une surface utile à l'échange S_{ce} égale à la surface du support supposé massif (3cm^2) et en appliquant la formule de FOURIER :

$$\Delta T = \frac{dQ}{dt} \cdot \frac{1}{S_{ce}} \cdot \frac{z}{\lambda}$$

on obtient pour un flux thermique moyen $\frac{dQ}{dt}$ correspondant aux réactions les plus rapides (4.10^{-3} $cal.sec^{-1}$) une valeur limite de la différence de température entre la poudre et le support de 0,002°C. Par suite de la relativement grande conductivité du verre (3.10^{-3} $cal.cm^{-1}.s^{-1}.°K^{-1}$) on admettra l'homogénéité de température du support qui dans les cas les plus défavorables, est donc très voisine de celle de l'ensemble des grains.

On peut alors ramener le problème à celui des échanges thermiques entre l'ensemble support-échantillon et l'enceinte. En remarquant

que ces derniers font intervenir en conduction par le gaz la surface effective du support (200cm^2 pour le support de 150 mg constitué de fils de verre tissés de diamètre 10^{-3} cm) et de la poudre (300 cm^2) on peut évaluer par excès la différence de température en régime permanent entre l'ensemble poudre support et la paroi du tube-laboratoire. Pour appliquer les formules précédentes, la surface d'échange sera limitée à l'aire de la surface interne du tube-laboratoire (300 cm^2) ; la longueur du trajet moyen des molécules gazeuses est de l'ordre de 7 cm (pour un tube de 22 cm de longueur et 4 cm de diamètre) ; la différence de température est alors de 1,2°C pour la valeur maximale du flux thermique moyen. Pour les flux thermiques moyens dix fois plus petits correspondant aux réactions les plus lentes, la différence de température maximale est également 10 fois plus petite (0,1°C).

Remarques

D'autres modes d'écoulement de la chaleur interviennent :

- le rayonnement dont l'efficacité ne peut être évaluée car ni les surfaces rayonnantes ni les pouvoirs émissifs de la poudre et du support ne peuvent être définis même approximativement.

- la convection, car il existe pour les pressions relativement importantes de nos expériences des courants gazeux dans l'enceinte non parfaitement isotherme, et également par suite du débit gazeux propre à la réaction.

Tous ces modes d'écoulement coopèrent selon les lois habituelles des conductances.

Comme nous l'avons remarqué pour les transferts gazeux, une augmentation de température de l'échantillon proportionnelle à la vitesse globale de réaction, rapprocherait les conditions expérimentales de celles de l'équilibre, les vitesses spécifiques ne seraient alors plus constantes ce qui est incompatible avec la conservation des lois d'avancement.

Il apparaît donc que les conditions de température et de pression dans l'interface sont indiscernables de celles qui sont imposées au

système. Même dans le cas peu probable où les écarts thermiques seraient de l'ordre de grandeur de ceux que nous avons calculé il faut noter que les raisonnements exposés plus loin concernent les écarts entre les affinités et l'affinité théorique, les rapports vitesse-affinité et enfin l'identification des processus régulateurs n'en seraient pas profondément modifiés.

2 - Lois cinétiques expérimentales

L'évolution des courbes d'avancement au voisinage de l'équilibre qui denotent un changement de régime de deuxième espèce suivant la définition proposée par P. BARRET (89) a pour cause un ralentissement relatif de la vitesse d'apparition des germes de la nouvelle phase par rapport à leur vitesse de croissance. Lorsque P tend vers P_e , la vitesse de germination tend vers 0, il s'ensuit que la courbe exprimant le taux de conversion en fonction du temps comporte un stade accéléré d'autant plus marqué que les conditions expérimentales sont plus proches de celles de l'équilibre ; cela se traduit par une variation importante de ρ (voir figure 11). Par contre, dans des conditions éloignées de celles de l'équilibre, si les germes apparaissent instantanément et en très grand nombre, il se forme immédiatement un interface continu ; la loi d'avancement est linéaire et il lui est alors lié une valeur constante de ρ.

3 - Interprétation du comportement particulier observé lors de la décomposition de $LiBr,NH_3$.

Nous avons indiqué plus haut que le changement de la loi d'avancement est beaucoup plus apparent à la décomposition qu'à la combinaison ; la germination de $LiBr,NH_3$ à partir de LiBr semble donc plus aisée que le phénomène inverse et nous allons proposer une hypothèse permettant d'interpréter cette différence.

L'aspect des courbes expérimentales $V_\alpha = f(P)$ (Fig. 10) laisse prévoir que la pression d'équilibre dans l'interface $LiBr,NH_3$ -LiBr, en cours de réaction, peut être notablement différente de la pression

d'équilibre théorique. En effet, dans le cas le plus général, toutes les lois liant la vitesse d'évolution d'un système monovariant réversible aux variables intensives P et T, font intervenir la valeur de P_e de la pression d'équilibre pour la température T. Or, l'étude bibliographique nous montre qu'il existe souvent de très importantes incertitudes dans la détermination de ces valeurs. Elle révèle en outre des anomalies dans la forme des courbes liant la vitesse de réaction à la pression; selon les auteurs, on caractérise ces particularités par les termes de métastabilité, mauvaise réversibilité cinétique, pseudoéquilibre. Nous nous proposons, d'une part de préciser, à partir des travaux de G. HÜTTIG (90) comment l'hypothèse d'une influence de l'état d'organisation des phases solides rend compte de la modification des valeurs des pressions d'équilibre mesurées et, d'autre part, de mettre en évidence les conséquences d'une telle hypothèse sur la cinétique d'évolution de ces systèmes en fonction de la pression.

a) Influence de l'état d'organisation des solides sur la valeur de la pression d'équilibre dans un système monovariant $S_1 \rightleftarrows S_2 + G$.

La mesure de la pression d'équilibre à volume et température constants, dite méthode statique, consiste à mettre en présence les deux solides S_1 et S_2 avec le gaz G sous une pression initiale donnée ; on constate alors que cette pression évolue vers une valeur finale stable. Appelons, par définition, pression d'équilibre P_e la pression mesurée après une durée suffisamment longue pour que sa variation en fonction du temps soit jugée nulle ; par exemple, pour qu'une phase éventuellement instable intervenant dans l'équilibre ait eu le temps d'évoluer vers son état stable. L'existence et les caractéristiques de tels états instables d'une phase solide peuvent être établies et précisées à l'aide d'analyses radiocristallographiques à condition que leur évolution spontanée soit suffisamment lente. Il peut s'agir soit d'une désorganisation qui trouble l'ordonnancement idéal des éléments constitutifs du solide, soit d'un désordre dû à la petitesse de la taille des microcristallites dont le grossissement s'opèrerait à vitesse très faible, en

fonction de facteurs physiques tels que la pression du gaz réactionnel ou même du gaz apparemment étranger à la réaction chimique elle-même. Il semble délicat sauf dans les cas les plus simples, de distinguer expérimentalement lequel de ces deux facteurs détermine la transformation des spectres de rayons X. Dans le cas où l'on n'observe aucun spectre, état dit "amorphe", la surface massique est souvent importante et l'on a déjà observé expérimentalement un lien direct entre sa décroissance et la recristallisation du solide exemple [(91) à (96)] .

Ainsi, comme on le remarque notamment (97) dans l'ouvrage de D. A. YOUNG "Decomposition of solids" (98), la phase apparaissant lors de la décomposition d'un solide est souvent amorphe ; plus rarement elle peut apparaître sous forme pseudomorphe de la phase solide initiale, le départ de gaz s'effectuant sans modifications simultanées des paramètres cristallins (99 - 100) ; les paramètres de la phase nouvelle peuvent être dilatés par rapport à ceux du réseau normal. En outre, la recristallisation de la phase solide nouvelle est favorisée par une augmentation, non seulement de la température mais aussi de la pression du gaz ambiant [(101) à (106)] .

Désignons par $(S)_o$ un solide dans son état le plus ordonné (monocristal thermodynamiquement stable ou à la rigueur ensemble de monocristaux de dimensions infiniment grandes par rapport aux paramètres cristallins) et par $(S)_d$ ce solide dans un état différent de $(S)_o$ par exemple moins ordonné (cristaux de très petite taille ou phase structuralement amorphe). La théorie et l'expérience permettent d'attribuer à ce solide un excès d'enthalpie libre d'autant plus important que par exemple l'état de désordre est plus élevé.

Nous distinguerons avec G. HÜTTIG, quatre cas théoriques :

(1) $(S_1)_o \rightleftarrows (S_2)_o + Gaz$

(2) $(S_1)_o \rightleftarrows (S_2)_d + Gaz$

(3) $(S_1)_d \rightleftarrows (S_2)_o + Gaz$

(4) $(S_1)_d \rightleftarrows (S_2)_d + Gaz$

Au cas 1 correspond la pression d'équilibre P_e tandis que les pressions d'équilibre hypothétiques des autres cas sont désignées par P'_e. D'autre part, en désignant par ΔG_{S_1} et ΔG_{S_2} les excès d'enthalpie libre des solides $(S_1)_d$ et $(S_2)_d$ vis-à-vis de $(S_1)_o$ et $(S_2)_o$, on a établi la relation :

$$\Delta G_{S_1} - \Delta G_{S_2} = n\,RT\,(\log_e P'_e - \log_e P_e)$$

n = nombre de moles intervenant dans la réaction.

D'où le tableau suivant :

cas	ΔG_{S_1}	ΔG_{S_2}	P'_e
1	0	0	P_e
2	0	>0	$<P_e$
3	>0	0	$>P_e$
4	>0	>0	$\gtrless P_e$

Ces excès d'enthalpie ont été mis en évidence, soit en mesurant les chaleurs de dissolution des solides soit en procédant à des analyses thermiques ou enthalpiques qui montrent l'exothermicité liée à la réorganisation du solide.

b) Influence de l'état des phases solides réagissantes sur les formes des courbes V : f(P), à température constante.

Fixons tout d'abord les limites d'application de nos raisonnements :

En remarquant qu'au voisinage immédiat de l'équilibre ce type de loi n'est généralement pas observé, nous supposerons que les conditions de température et de pression permettent l'observation d'un régime linéaire. On peut donc déterminer pour chaque température, la variation de la vitesse de progression interfaciale en fonction de la pression.

Admettons, comme il a été constaté dans de nombreux cas, et conformément à la règle des degrés de réaction d'OSTWALD, que tout solide naissant est désordonné et qu'il se transforme spontanément en un solide ordonné d'autant plus rapidement que la température et la pression de la phase gazeuse sont plus fortes.

La réorganisation d'un solide est toujours exothermique ($\Delta H_r < 0$) et la variation d'entropie ΔS_r qui l'accompagne est négative. L'affinité de la réorganisation $\Delta_r = -\Delta R_r + T_r \Delta S_r$ ne sera positive et donc la réorganisation spontanée que si :

$$\left| T_r S_r \right| < \left| \Delta H_r \right| \quad \text{d'où} \quad T_r < \left| \frac{\Delta H_r}{\Delta S_r} \right|$$

Il existe donc une température inférieure limite $T_r = \left| \frac{\Delta H_r}{\Delta S_r} \right|$ en-deça de laquelle la réorganisation ne peut plus s'effectuer.

Pour une valeur élevée de la température, restant toutefois inférieure à T_r, l'état de désordre du solide naissant aura une existence si brève que l'excès d'énergie qui lui correspond sera statistiquement négligeable. Par contre, à pression et température très faible, l'évolution vers l'état ordonné est quasi-inexistante et le désordre se conserve intégralement. Nous supposerons enfin qu'il existe un domaine de températures et pressions intermédiaires à l'intérieur duquel la vitesse d'évolution $(S)_d$ vers $(S)_o$ est une fonction croissante de P : l'évolution de la pression de pseudo-équilibre P'_e qui en résulte dans l'interface peut être représentée par des courbes analogues à celles de la figure 15 (seuls les cas 2 et 3 définis plus haut sont envisagés, l'indétermination sur la valeur de P'_e par rapport à P_e étant entière dans le cas 4).

Examinons maintenant les formes que peuvent prendre les courbes expérimentales $V = f(P)$ à température constante, dans l'hypothèse d'une modification de la valeur de la pression d'équilibre. Nous adopterons ici la forme la plus générale de la loi de variation de V_α en fonction de P, déduite de l'approche théorique faite par P. BARRET dans le cas de la décomposition (voir annexe p. 82) et que nous appliquerons ultérieurement au cas de la formation ; elle s'exprime par une équation du type :

$$V_{(\alpha,\ P'_e)} = \frac{A\ (P'_e - P)}{B + CP'_e + DP}$$

A = constante positive en décomposition, négative en formation

B,C,D = constantes positives ;

P'_e = pression de pseudo-équilibre interfaciale ;

($= P_e$ lorsque les solides en présence sont dans leur état stable).

Pour les mêmes conditions expérimentales de température et de pression, comparons V_{α,P_e} à V_{α,P'_e}, obtenues respectivement avec la pression d'équilibre P_e et avec la pression d'équilibre à l'interface P'_e ; on montre facilement que le signe de $V_{\alpha,P_e} - V_{\alpha,P'_e}$ dépend de celui de $A(P_e - P'_e)$; il en résulte :

	A	$P_e - P'_e$	$V_{\alpha,P_e} - V_{\alpha,P'_e}$
Formation	<0	>0	<0
		<0	>0
Décomposition	>0	>0	>0
		<0	<0

En d'autres termes, si l'on admet que l'une des phases solides existe sous forme désordonnée avec une vitesse d'évolution vers un état mieux ordonné relativement faible par rapport à la vitesse du déplacement interfacial, la courbe expérimentale V = f(P) se situera toujours au-dessus ou au-dessous de la courbe théorique selon les cas ; cela se produit dans le domaine des basses pressions et températures. Au contraire, dans le cas des plus hautes températures et pressions, les phases solides naissantes sont plus ordonnées et les courbes homographiques $V_\alpha = f(P)$ sont celles que prévoit la théorie.

Enfin, dans le domaine intermédiaire où l'évolution de la phase solide s'effectuerait d'autant mieux que la pression serait plus haute et la durée de la réaction plus longue, la courbe expérimentale $V_\alpha = f(P)$

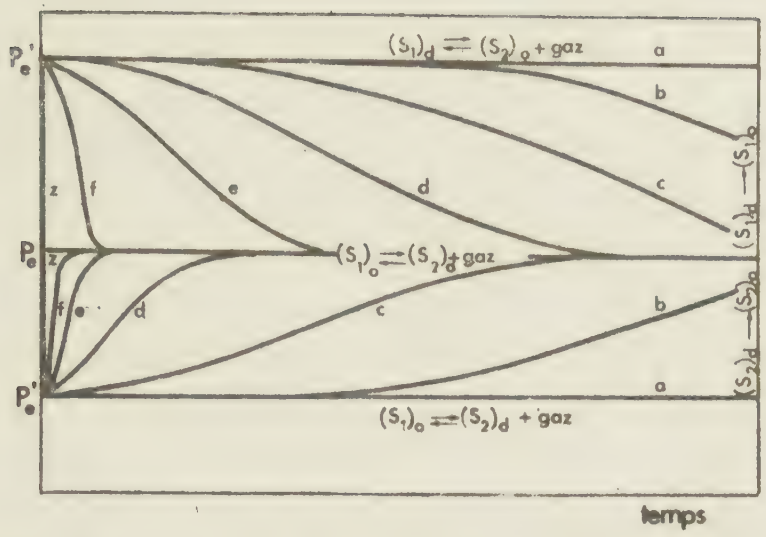


Fig. 15 Evolution de P'_e vers P_e, en fonction du temps, pour différentes valeurs de la pression : "a" : pressions très faibles - "b,c,d,e,.." : pressions intermédiaires - "z" : pressions très élevées.

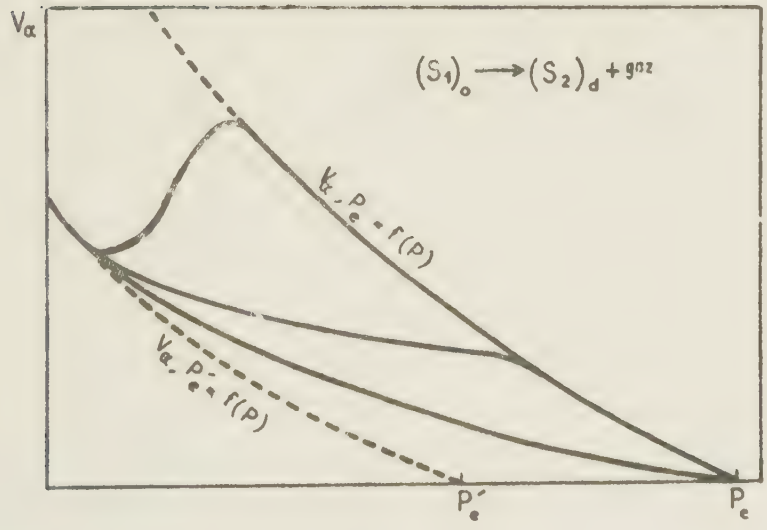


Fig. 16 Influence du désordre du solide final sur la vitesse de décomposition d'un solide ordonné.

raccorderait les deux courbes limites $V_{\alpha,Pe} = f(P)$ (solide dans son désordre minimum à l'interface) et $V_{\alpha,P'e} = f(P)$ (solide dans son désordre maximum à l'interface) ; nous avons représenté dans les figures 16 à 19 ces diverses possibilités théoriques selon que S_1 ou S_2 est désordonné et qu'il s'agit d'une formation ou d'une décomposition ; nous avons tracé également quelques courbes V = f(P) correspondant à différents cas d'évolution de la pression de pseudo-équilibre avec P ; ces courbes montrent que la présence d'un maximum et d'un minimum (effet Smith Topley) n'est qu'un cas particulier parmi les différentes autres courbes possibles. Remarquons que l'observation d'un maximum et d'un minimum sur la courbe V = f(P), dans un cas particulièrement net de décomposition d'hydrates (107), donne lieu à une étude détaillée (108) (109) de cette particularité.

a) Application au système $LiBr-NH_3$ - $LiBr,NH_3$

Ainsi que nous venons de le montrer, à l'apparition en décomposition de la nouvelle phase solide dans un état temporaire désordonné comportant un excès d'enthalpie libre par rapport à cette même phase en son état thermodynamique le plus stable, est liée une pression d'équilibre dans l'interface P'_e inférieure à la pression d'équilibre P_e. Suivant les hypothèses que nous venons de proposer, la différence observée entre les pressions d'annulation de la vitesse (P'_C ou P'_D) (figure 10) s'interprète ainsi : lorsque P s'éloigne de l'équilibre, l'excès d'enthalpie libre de désordre de la phase nouvelle atteint un maximum, auquel correspond une valeur de la pression d'équilibre dans la zone réactionnelle (P'_C ou P'_D). La valeur plus grande de $P_e - P'_D$ vis-à-vis de $P'_C - P_e$ résulte alors d'un excès d'enthalpie libre de désordre, notable en décomposition, plus faible en combinaison. La courbe,liant la vitesse de décomposition à la pression (figure 10) n'est qu'un cas particulier extrême des courbes de la figure 16.

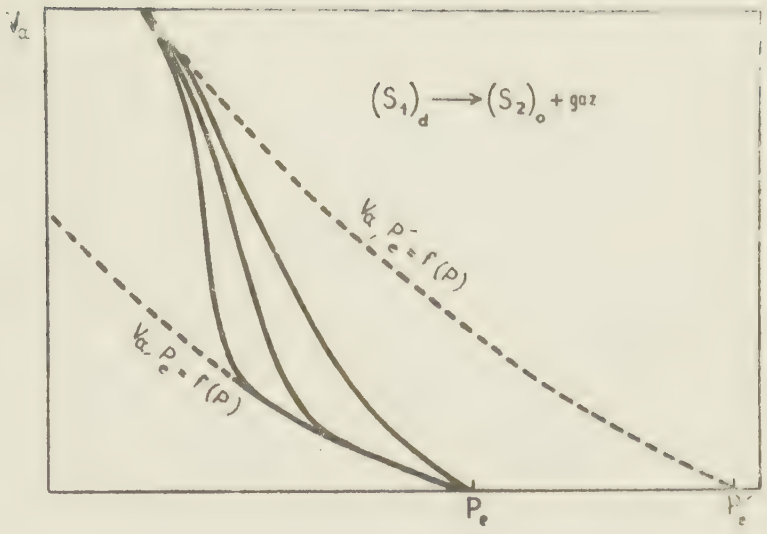


Fig. 17 Influence du désordre du solide initial sur sa vitesse de décomposition.en un solide ordonné.

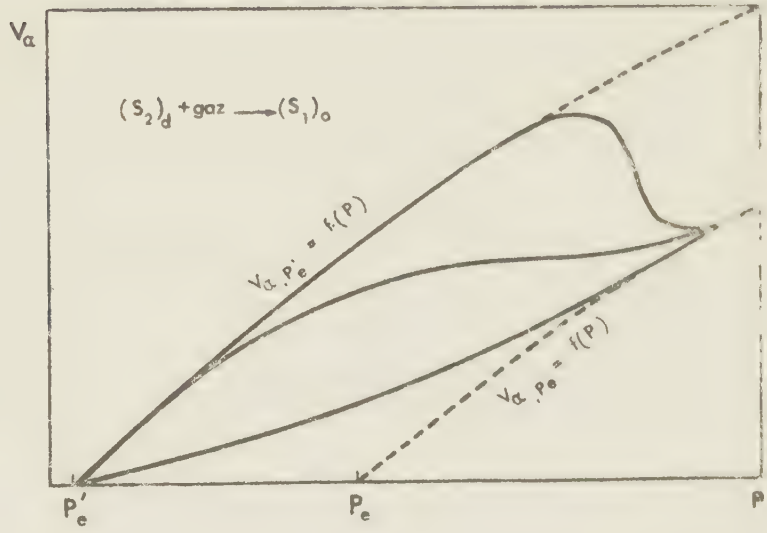


Fig. 18 Influence du désordre du solide final sur sa vitesse de formation à partir d'un solide ordonné.

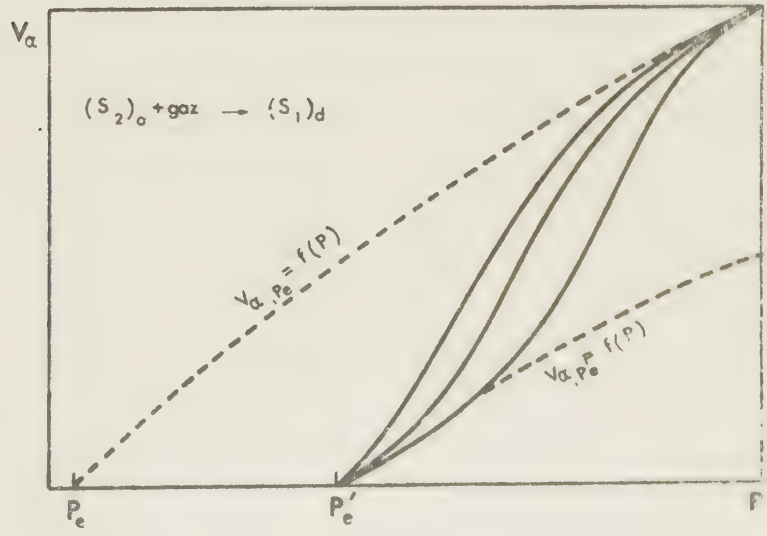


Fig. 19 Influence du désordre du solide initial sur la vitesse de formation d'un solide ordonné.

On peut évaluer l'excès d'enthalpie maximum de la phase solide naissante à partir des pentes des courbes $\log_e P'_C$ ou $\log_e P'_D = f(1/T)$ (figure 14) ($V_{0,5} = 0$). En décomposition l'excès moyen d'enthalpie de LiBr serait ainsi de 4,1 Kcal. mole^{-1}, si l'on assimile ces courbes à des droites ; en tenant compte de la courbure, le désordre de la phase naissante paraît diminuer lorsque la température est la plus élevée ; à la combinaison, on ne décèle aucun excès d'enthalpie notable.

4 - Recherche des processus régulateurs

Appliquons au cas expérimental présent l'étude théorique de P. BARRET (49) développée dans l'annexe (page 82)

- *Décomposition* : on observe à toutes températures la relation linéaire :

$$\frac{P'_D - P}{V_{0,5}} = \frac{P'D}{k'_e s_o S_{0,5}} \quad (1 + K_a P)$$

(exemple : fig. 20) ; d'autre part les variations en fonction de 1/T des logarithmes du paramètre $\frac{K_a P'_D}{k'_e s_o S_{0,5}}$ (figure 21 droite a) et $\frac{P'_D}{k'_e s_o S_{0,5}}$ (droite b) de ces droites sont quasi linéaires ; on peut en déduire que le processus régulateur de la décomposition est l'extraction de l'ammoniac du réseau (cas 3). Pour calculer l'énergie d'activation de ce processus on doit remarquer que la pente de la droite a est égale à $- \Delta H_a - \Delta H'_D + A'_e$ et que la pente de la droite b est égale à $- \Delta H'_D + A'_e$ avec :

ΔH_a chaleur d'adsorption de l'ammoniac dans l'interface

$\Delta H'_D$ variation d'enthalpie de la réaction de décomposition

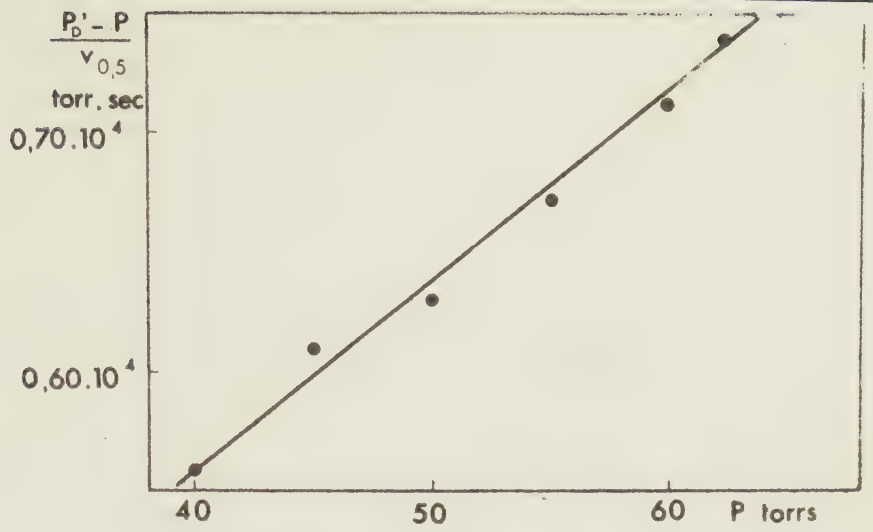


Fig. 20 Variation de $P'_D - P / V_{0,5}$ (température : 100°C).

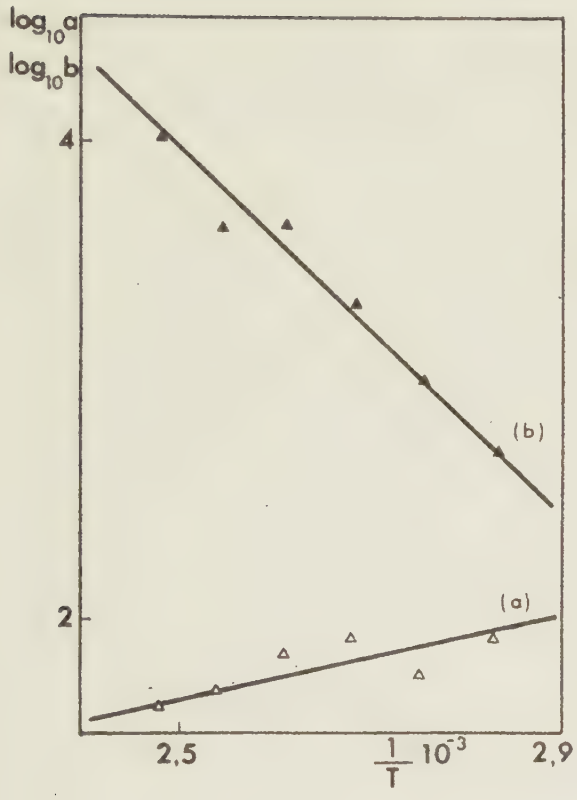


Fig. 21 Variation des paramètres des droites $P'_D - P / V_{0,5} = f(P)$ en fonction de 1/T.
a : coefficient angulaire ;
b : ordonnée à l'origine.

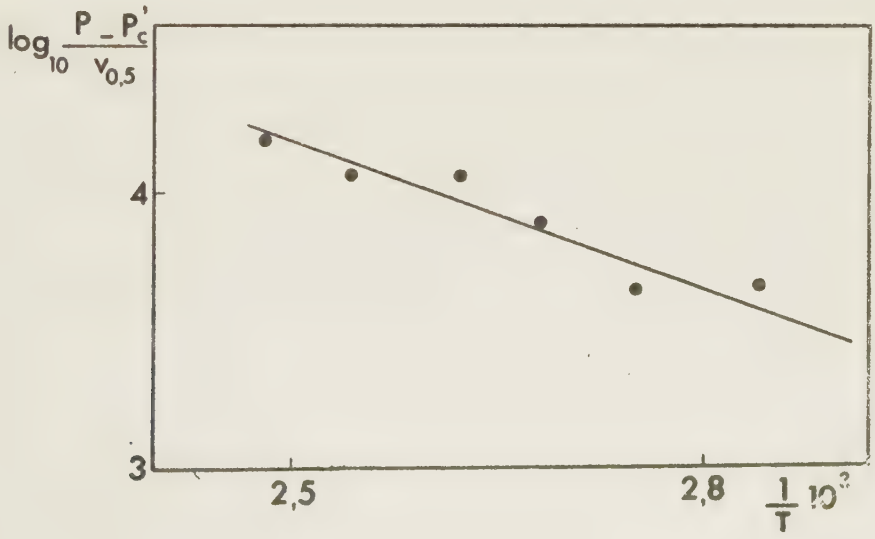


Fig. 22 Variation de $\log_{10} P - P'_C / V_{0,5}$ en fonction de 1/T.

Δ'_e énergie d'activation du processus de passage de la molécule d'ammoniac du réseau d'ammoniacate vers la couche d'adsorption.

On a donc $-\Delta H_a - \Delta H'_D + A'_e = 2 Kcal.mole^{-1}$, d'autre part, $-\Delta H'_D + A'_e = -17 Kcal.mole^{-1}$ (voir figure 21 droites a et b) ; il vient $A'_e \simeq 0$ car $\Delta H'_D = 17 Kcal.mole^{-1}$ (=ΔH pour v = 0, figure 14) et $\Delta H_a \simeq 20 Kcal.mole^{-1}$ valeur inférieure à la chaleur d'adsorption de l'ammoniac : 28 $Kcal.mole^{-1}$ calculée par la méthode de W. BILTZ et GRIMM (110) corroborée par les mesures expérimentales de G. HUTTIG et E. HARTL (111 et 112) effectuées sur des systèmes analogues.

Combinaison : la variation linéaire de $V_{0,5}$ en fonction de $P - P'_c \simeq P - P_e$ nous conduirait à n'envisager que les cas 1 et 2 (cf. annexe page 82). Néanmoins l'hypothèse d'une faible valeur du taux de recouvrement en ammoniac dans l'interface ($\theta = \frac{Ka.P}{1 + Ka.P}$) n'est pas à exclure et entraînerait alors $Ka.P$ et $Ka.P_e \ll 1$. Il en résulterait que les équations 2 et 3 se ramèneraient à 2' et 3'

$$V_\alpha = k'_a . s_o . S_\alpha (P - P_e) \qquad (2')$$

$$V_\alpha = k''_e . K_a . s_o . S_\alpha (P - P_e) \qquad (3')$$

Examinons chacune de ces possibilités :

- hypothèse 1 : la réaction s'effectue par passage direct (cas 1 de l'annexe). La variation linéaire de $\log . \frac{P - P_e}{V_\alpha}$ en fonction de 1/T (figure 22), nous permet en particulier de calculer un incrément thermique de - 8,5 $Kcal.mole^{-1}$, dans cet hypothèse cet incrément serait égal à l'énergie d'activation A''_r du processus d'intégration directe ($k''_r = k''_{or} . e^{-A''_r/RT}$) puisque $\log \frac{P - P_e}{V_\alpha} = \log \frac{P_e}{k'_r . S_\alpha} = \log \frac{1}{k''_r . S_\alpha} =$ cte + $\frac{A''_r}{RT}$.

Ce processus est très improbable puisqu'il met en jeu une énergie d'activation négative.

- hypothèse 2 : l'adsorption est régulatrice (cas 2 en général). La variation de $\log \frac{P - P_e}{V_\alpha}$ en fonction de 1/T ne peut plus être linéaire et nous devrions rejeter ce cas. Cependant si $KaP_e << 1$ des considérations analogues développées dans le cas de l'hypothèse 1 conduiraient également à une énergie d'activation pour le processus d'adsorption négative ($A'_a = - 8,5$ Kcal.mole^{-1}).

- hypothèse 3 : la réaction d'intégration dans le réseau d'une molécule d'ammoniac à partir d'un site d'adsorption est régulatrice et $KaP << 1$ (équation 3'). On trouve alors pour l'énergie d'activation $A"_e$ du processus d'intégration : $A"_e = 8,5$ Kcal.mole^{-1} - ΔH_a. Comme ΔH_a est toujours au plus égal en valeur absolue à 28 Kcal.mole^{-1} dans une telle hypothèse $A"_e$ serait toujours < 20 Kcal.mole^{-1}. Ce processus régulateur est le plus probable puisque le seul auquel on puisse attribuer selon les modèles utilisés une énergie d'activation positive.

5 - Relations entre l'affinité et la vitesse de réaction

La variation de la vitesse $V_{0,5} = RT \left|\log \frac{P}{P_e}\right|$ de progression interfaciale avec l'affinité théorique A permet de mettre en évidence une relation quasi-linéaire entre elles (figures 23 et 24). On suppose que ces vitesses $V_{0,5}$ sont toujours rapportées à une aire interfaciale ne dépendant que du taux de conversion α. Il en résulte que dans la proximité immédiate de l'équilibre entre P'_C et P'_D (voir figure 10) et par suite de la non conservation du régime (figure 11), on ne peut plus comparer quantitativement ces vitesses parce qu'on ne peut plus les rapporter à une aire déterminée. Néanmoins entre ces limites et malgré ces restrictions les valeurs de la vitesse de progression interfaciale

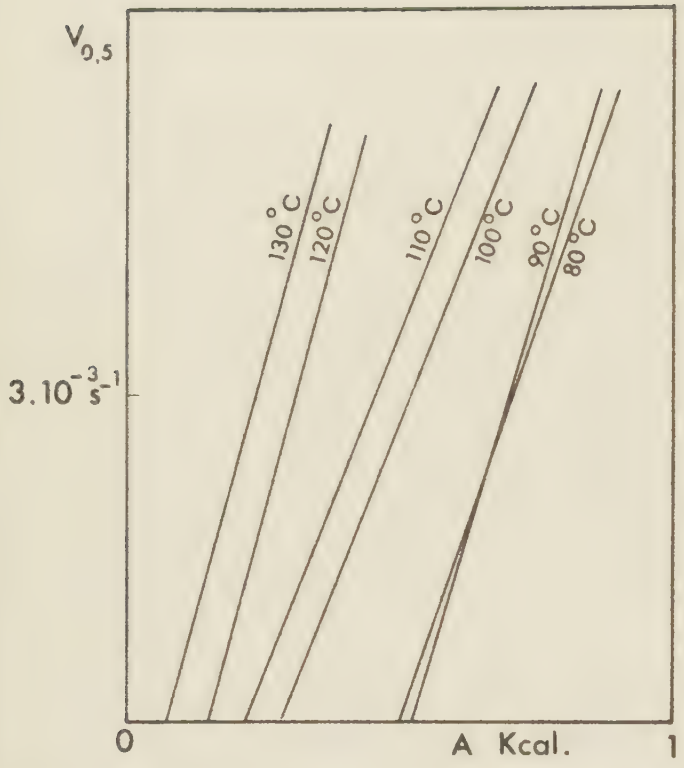


Fig. 23 Variation de $V_{0,5}$ en fonction de l'affinité globale (décomposition).

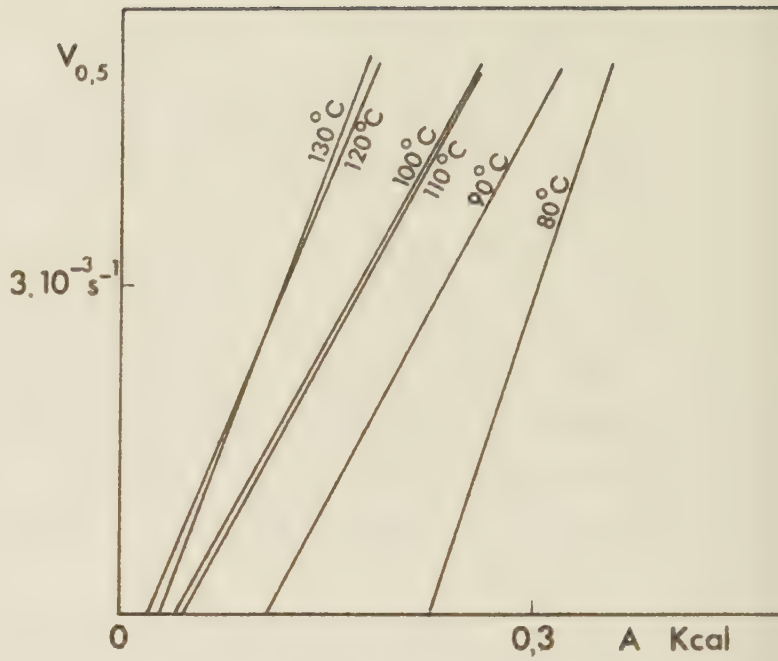


Fig. 24 Variation de $V_{0,5}$ en fonction de l'affinité globale (combinaison).

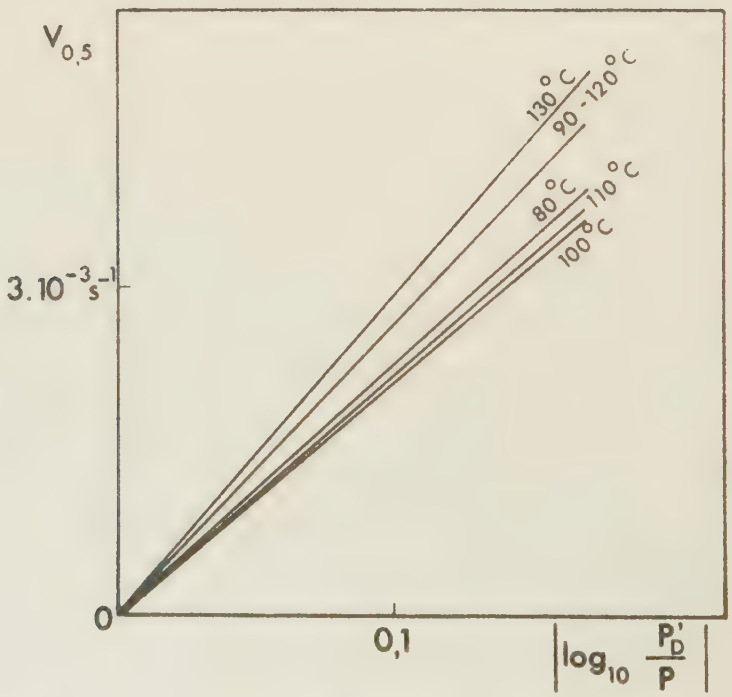


Fig. 25 Variation de $V_{0,5}$ en fonction de l'affinité interfaciale réelle (proportionnelle à $\log_{10} P'_D/P$) (décomposition).

sont extrêmement faibles et les courbes V = f(P) marquent une discontinuité très nette qui ne peut être attribuée à une modification de la relation entre la vitesse et l'affinité à proximité immédiate de l'équilibre. En effet, plus l'affinité est faible plus la relation linéaire entre vitesse et affinité doit se vérifier (131).

Pour nos systèmes à une température T et une pression P, l'affinité s'exprime d'une façon générale par :

$$A = \left| RT \log \frac{P}{P_e} \right|$$

La vitesse de la réaction V_α étant pratiquement nulle pour une valeur expérimentale de l'affinité non nulle il revient au même de considérer dans l'interface réactionnel l'affinité

$$A' = RT \left| \log \frac{P}{P'_e} \right|$$

Nous sommes donc amenés à substituer l'expression $V = k. \frac{A'}{RT}$ à l'expression $V = k. \frac{A}{RT}$; Les figures 25 et 26 montrent que l'on trouve expérimentalement des relations de ce type entre vitesse et affinité interfaciale soit :

$$V_{0,5} = K_C \cdot \left| \log \frac{P}{P'_C} \right| \text{ ou } V_{0,5} = K_D \left| \log \frac{P}{P'_D} \right|$$

Les droites obtenues ont des coefficients angulaires dont la variation avec T obéit à une loi différente en combinaison et en décomposition (figure 27) en effet alors que K_C croît avec la température, K_D reste constante ; cette remarque montre encore une fois, la dissymétrie des phénomènes de combinaison et décomposition.

Comme en outre les pressions P'_C ou P'_D (figure 14) suivent approximativement une loi du type :

$$P'_e = e^{-\frac{\Delta H'}{RT} + \Delta S'}$$

avec $\Delta H'$ et $\Delta S'$ constantes dans un petit intervalle de température, il existe toujours pour une pression P peu éloignée de P'_e une température T_P peu différente de T telle que :

$$P = e^{-\frac{\Delta H'}{RT_P} + \Delta S'}$$

En remplaçant alors dans l'expression de la vitesse en fonction de l'affinité interfaciale P par l'expression précédente on obtient une relation pratiquement linéaire en fonction de T, cette relation est expérimentalement observée (figure 28) si P et donc T_P sont maintenus constants.

L'allure des courbes "isocinétique" (figure 14) est alors aisément retrouvée.

En effet, si l'on considère les expressions ci-dessus donnant la vitesse de réaction en fonction de l'affinité interfaciale, la pression nécessaire pour observer une vitesse $V_{0,5}$ est donnée par :

$\log P = \pm \frac{V_{0,5}}{K} + \log P'_e$ avec, en combinaison le signe +, $K = K_C$, $P'_e = P'_C$ et en décomposition le signe -, $K = K_D$ et $P'_e = P'_D$.

En fonction de 1/T et pour chaque valeur de $V_{0,5}$ les courbes log P se déduisent des courbes log P'_D ou log P'_C par translation constante en décomposition (K_D est indépendant de T) croissante avec 1/T en combinaison ($\frac{1}{K_C}$ croît avec 1/T) ; d'où les réseaux de courbes obtenues.

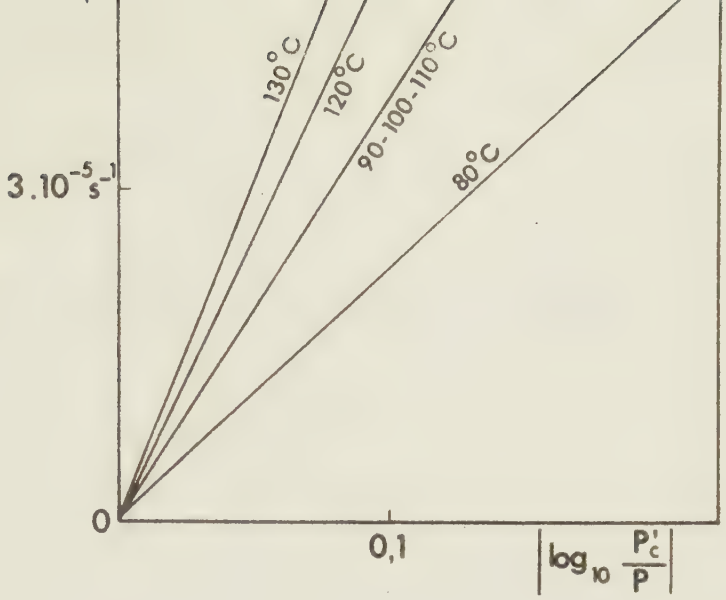


Fig. 26 Variation de $V_{0,5}$ en fonction de l'affinité interfaciale réelle (proportionnelle à $\log_{10} P'_c/P$) (combinaison).

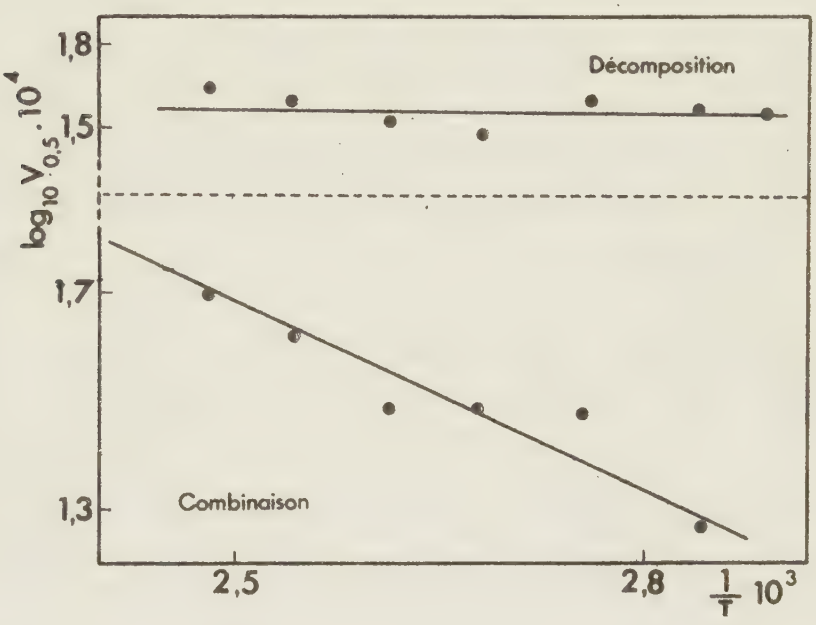


Fig. 27 Variation de $\log_{10} V_{0,5}$ à sursaturation constante. combinaison : 1,2 ; décomposition : 0,7.

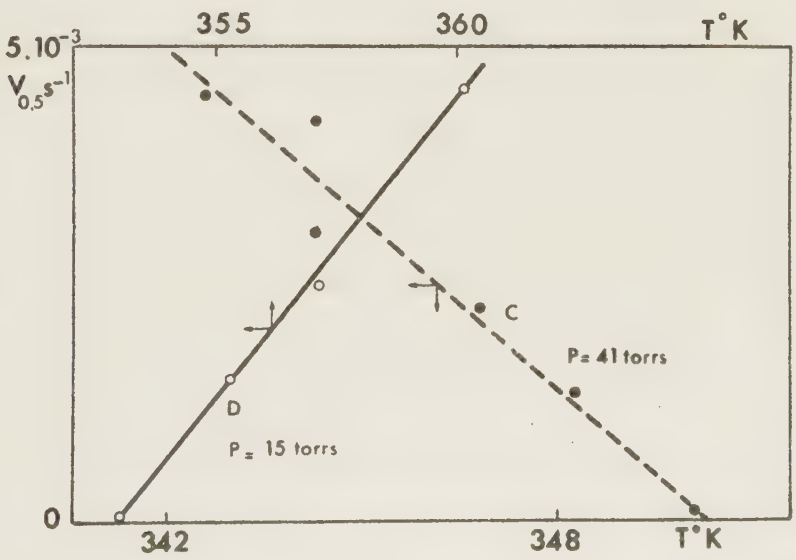


Fig. 28 Variation de $V_{0,5}$ avec la température à pression constante.

C - ETUDE DE L'EVOLUTION DES SYSTEMES $LiBr,NH_3$ - NH_3-$LiBr$-$2NH_3$ ET $LiBr,2NH_3$ -NH_3 - $LiBr,3NH_3$.

1 - Conditions expérimentales

Nous nous proposons ici d'examiner l'aspect cinétique des transformations du monoammoniacate $LiBr,NH_3$ en di-, puis en tri- ammoniacate, soit successivement, soit directement, et d'effectuer la même étude au cours des réactions de décomposition.

Si nous désignons par S_1 S_2 S_3 les mono-, di- et tri-ammoniacates nous savons, d'après A. HART et J. PARTINGTON (30) que les courbes des pressions d'équilibre des systèmes en fonction de la température

$$S_1 + NH_3 \rightleftarrows S_2 \qquad (1)$$

et

$$S_2 + NH_3 \rightleftarrows S_3 \qquad (2)$$

se coupent à une température de 52°C (figure 5) ; au-dessous de 52°C, S_1 fixera donc simultanément 2 molécules NH_3 suivant la réaction

$$S_1 + 2NH_3 \rightleftarrows S_3$$

alors qu'au-dessus de 52°C, et suivant la valeur de la pression, nous pourrons étudier les transformations (1) ou (2), séparément ou simultanément. Remarquons que tous ces systèmes présentent l'avantage d'évoluer très rapidement dans des conditions s'écartant peu de celles des équilibres. L'échantillon est amené à sa composition initiale dans des conditions standard. Les températures d'expériences sont 30, 40, 50, 55, 60, 65°C ; au-dessus de 72°C, le système n'est plus univariant (fusion de S_2).

2 - Résultats expérimentaux

Au-dessus de 52°C.

a - Les courbes représentant le taux de conversion α des transformations $S_1 \rightarrow S_2$, $S_2 \rightarrow S_3$, et des transformations inverses, étudiées séparément ou non, présentent une branche accélératoire s'étendant sur une partie de réaction d'autant plus importante que la pression est plus proche de celle de l'équilibre considéré (fig. 29) ; néanmoins, on obtient toujours après un taux de conversion déterminé, une vitesse constante modulée par la variation géométrique de l'interface réactionnel. Ces vitesses de progression interfaciale sont désignées par V_{12}, V_{23} en formation et V_{21}, V_{32} en décomposition, suivant qu'elles correspondent aux interfaces S_1 - S_2 ou S_2 - S_3.

b - L'écoulement de l'ammoniac, tant en formation qu'en décomposition, n'a généralement pas d'effet décelable sur la vitesse de la réaction ; néanmoins, cet écoulement peut devenir régulateur en fin de réaction lorsque la vitesse est élevée et la loi cinétique linéaire $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = cte \times t$, traduisant la progression à vitesse constante d'un interface sphérique, n'est plus alors suivie ; pour cette raison, nous utilisons toujours la valeur de la vitesse déterminée initialement ou extrapolée à l'origine à partir de la loi linéaire dans le cas où le front réactionnel n'est pas constitué immédiatement.

c - A température constante, les vitesses V_{1-2}, V_{2-1}, V_{2-3} et V_{3-2} de chaque réaction considérée séparément, varient de façon sensiblement linéaire avec la pression (fig. 30) ; un résultat analogue a déjà été obtenu dans le cas de la formation de $LiBr,NH_3$. Les décalages entre les valeurs de la pression pour lesquelles les vitesses s'annullent et les valeurs des pressions d'équilibre déterminées par une méthode statique (30) sont moins nettement accusées que dans le cas du système $LiBr-LiBr,NH_3$.

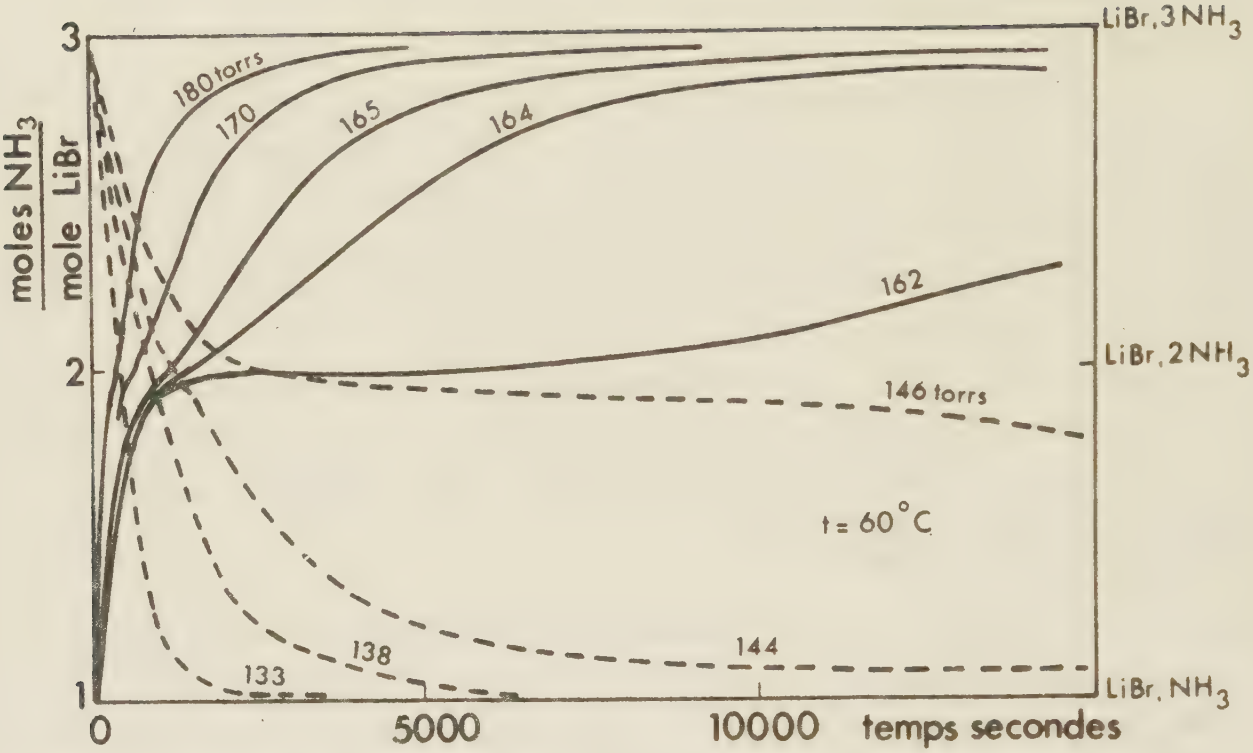


Fig. 29 Fixation de NH_3 sur LiBr,NH_3 (———)
Décomposition de LiBr, 3 NH_3 (– – – –)

On représente le nombre de moles de NH_3 fixé ou enlevé, par rapport à une mole de LiBr; les taux de conversion α de chacune des transformations sont exprimés en nombre de moles de NH_3 fixé ou dégagé par LiBr,NH_3 ($S_1 \rightarrow S_2$) , LiBr,2 NH_3 ($S_2 \rightarrow S_3$) ou LiBr,3 NH_3 ($S_3 \rightarrow S_2$).

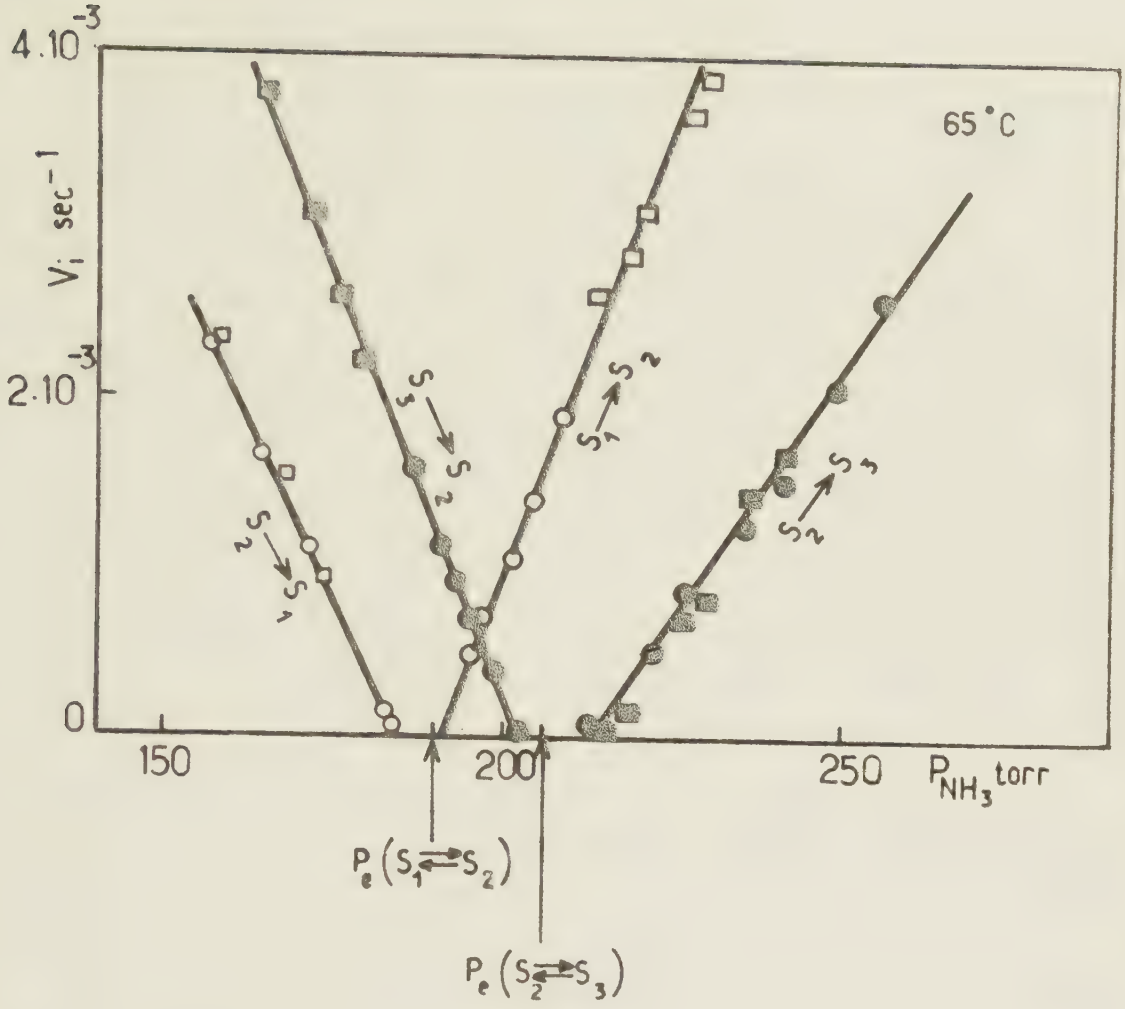


Fig. 30 Courbes V = f (P_{NH_3}) à 65°C.

Les ronds correspondent aux vitesses mesurées quand une seule réaction a lieu.
Les carrés correspondent aux vitesses mesurées quand les deux réactions se produisent successivement.

d - Par augmentation, à température constante, de la valeur de la pression d'expérience (en combinaison) on obtient une famille de courbes montrant d'abord le passage $S_1 \rightarrow S_2$ auquel vient s'ajouter la transformation $S_2 \rightarrow S_3$ (exemple fig. 29). Lorsque la pression est à peine supérieure à la pression d'équilibre $S_2 \rightleftarrows S_3$, les deux transformations $S_1 \rightarrow S_2$, $S_2 \rightarrow S_3$ peuvent être suivies séparément par suite de la faible vitesse de la germination de S_3 à partir de S_2. Les points expérimentaux correspondant à la vitesse de progression de l'interface S_1 - S_2 se placent sur la droite V = f(P) obtenue lorsque le passage $S_1 \rightarrow S_2$ intervient seul (fig. 30) ; il en est de même pour la vitesse du passage $S_2 \rightarrow S_3$. A plus haute pression lorsque les deux interfaces S_1 - S_2 et S_2 - S_3 semblent se confondre (courbes d'allure quasi monotone) les valeurs de la vitesse initiale exprimée en quantité d'ammoniac fixée dans l'unité de temps sont voisines de celles relatives au passage $S_1 \rightarrow S_2$ (valeurs extrapolées).

En décomposition, on observe des résultats sensiblement analogues pour les passages $S_3 \rightarrow S_2$, $S_2 \rightarrow S_1$.

e - Pour chaque valeur de la température pour laquelle existe un domaine de pression dans lequel S_2 est stable, on note les mêmes faits expérimentaux. A 55°C notamment, bien que le domaine de stabilité de S_2 soit réduit à 3 torrs environ, la cassure à mi-réaction est encore visible dans certaines expériences.

Au-dessous de 52°C.

Pour ces températures, aucun domaine d'existence de $LiBr,2NH_3$ n'est décelable ; les courbes d'avancement des réactions $S_1 \rightarrow S_3$ ou $S_3 \rightarrow S_1$ sont monotones et présentent les caractères habituels que nous avons constatés dans l'évolution du système simple $LiBr$-$LiBr,NH_3$.

3 - Discussion

Notons d'abord que les différences entre les valeurs des pressions correspondant aux vitesses nulles en combinaison et en décomposition restent faibles (5 à 10 torrs), pour une température donnée, quel que soit le couple de solides initiaux et finaux considérés (S_1 et S_2 ou S_2 et S_3 ou S_1 et S_3) ; ce résultat différencie très nettement ces systèmes du système LiBr-LiBr,NH_3 où l'on observe de fortes différences entre les valeurs des pressions d'équilibre et celles correspondant aux vitesses nulles; en décomposition il pourrait traduire que l'organisation et la cristallisation définitive d'un ammoniacate à partir d'un autre ammoniacate, par extraction ou fixation d'une seule molécule d'ammoniac, s'effectuent très rapidement par rapport à celles de LiBr à partir de LiBr,NH_3 ; on peut expliquer en partie ces faits, en remarquant que la variation de volume molaire accompagnant les réactions $S_1 \rightarrow S_2$ et $S_2 \rightarrow S_3$ (respectivement 1,44 et 1,31) est plus faible que lors de la formation de LiBr,NH_3 à partir de LiBr (1,80) ; il est vraisemblable, d'autre part, que les modifications cristallographiques accompagnant l'apparition d'un ammoniacate à partir d'un autre, entraînent des perturbations beaucoup plus faibles que celles qui existent dans le cas du passage d'un ammoniacate au sel pur.

En ce qui concerne l'étude cinétique proprement dite, nous n'avons trouvé aucune relation entre la vitesse de la réaction effectuée au-dessous de 52°C dans le cas où les passages $S_1 \rightarrow S_3$ et $S_3 \rightarrow S_1$ sont seuls possibles et les vitesses extrapolées qu'aurait chacune des réactions $S_1 - S_2$ et $S_2 - S_3$ (ou leurs inverses) au-dessus de 52°C ; le problème est singulièrement compliqué par le fait que les vitesses globales V_{1-2} et V_{2-3} ou V_{2-1} et V_{3-2} sont relatives à des aires interfaciales différentes par suite des changements de volumes des solides.

Par contre, pour les températures supérieures à 52°C, trois types de résultats sont à retenir ; pour simplifier, nous prenons le cas des fixations d'ammoniac (combinaison) mais les mêmes considérations restent valides dans le cas des réactions inverses.

En premier lieu, les vitesses V_{1-2} et V_{2-3} conservent généralement leur valeur (mesurée ou extrapolée selon la loi linéaire $V = f(P)$) à T et P données, dans les réactions simples $S_1 \rightarrow S_2$ et $S_2 \rightarrow S_3$ ou au cours d'une seule expérience où l'évolution concerne les trois solides ; en particulier, la vitesse de la transformation $S_1 \rightarrow S_2$ peut être mesurée dans des conditions où S_2 est instable puisque cette vitesse obéit à la même loi que celle que l'on observe lorsque S_2 est le terme de l'évolution.

Le second point est relatif à la forme des courbes d'évolution en fonction du temps, lorsque la transformation concerne les trois solides ; en effet, si à T donnée et S_1 étant dans son domaine de stabilité on fait évoluer la pression d'expérience d'une valeur à peine supérieure à celle de l'équilibre S_2 - S_3 jusqu'à la plus grande valeur possible, on devrait s'attendre à trouver une évolution continue du déphasage entre les deux interfaces S_1 - S_2 et S_2 - S_3 (fig. 31). En fait lorsque la pression imposée est à peine supérieure à celle de l'équilibre S_2 - S_3 , la très faible affinité de la réaction $S_2 \rightarrow S_3$ rend la germination de S_3 très lente, et l'interface S_1 - S_2 a le temps de progresser complètement dans le solide S_1 avant que ne se forme l'interface S_2 - S_3. Lorsqu'on augmente la valeur de la pression, les vitesses de la germination de S_3 à partir de S_2 et de la progression de l'interface S_2 - S_3 s'accroissent relativement plus vite que celle de la progression de S_1 - S_2 , mais il convient de noter qu'il est expérimentalement impossible de trouver un domaine de pression où les deux interfaces auraient pendant un laps de temps donné, une existence simultanée ;

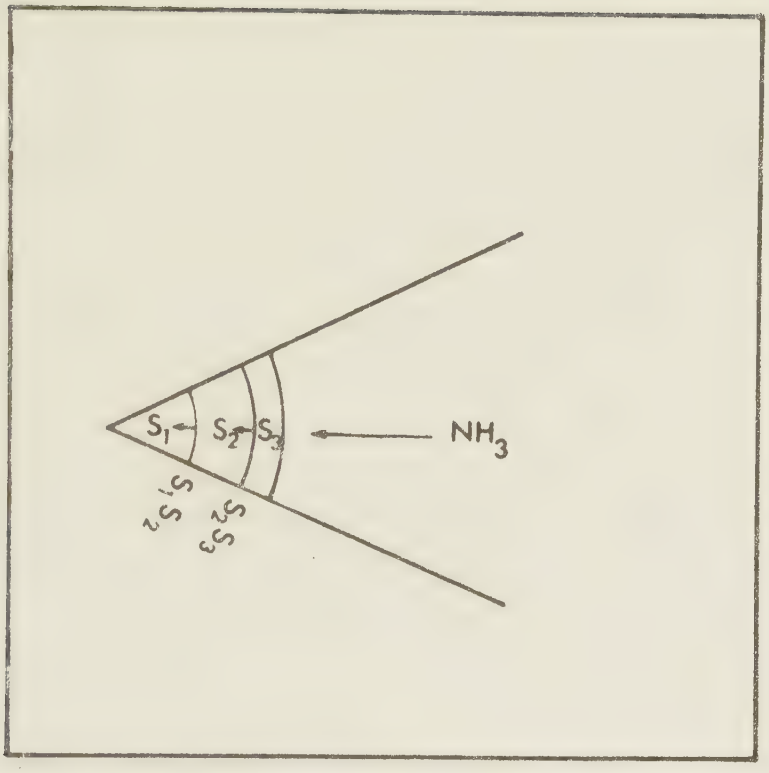


Fig. 31 Succession des interfaces réactionnels lors de la formation de LiBr, 3 NH_3 (S_3) à partir de LiBr,NH_3 (S_1) par l'intermédiaire de LiBr, 2 NH_3 (S_2).

à partir d'une valeur fixée de la pression, la cassure à mi-hauteur de la courbe gravimétrique, révélant que les progressions interfaciales ne sont à aucun moment simultanées, disparaît ; il y a confusion des interfaces et les deux molécules NH_3 mises en réaction deviennent pratiquement équivalentes, le solide S_2 ayant alors une existence transitoire très brève ; cette valeur de la pression correspond peut être à un seuil à partir duquel S_3 peut germer directement à partir de S_1. Remarquons que des formes de courbes d'avancement de réaction du même type (ralentissements pour des valeurs de l'avancement correspondant à la stoéchiométrie d'un composé intermédiaire) peuvent être observées, par exemple lors de la réduction d'oxydes métalliques supérieurs par l'hydrogène (113) (114) ; néanmoins, dans ces derniers cas, on explique le phénomène par la création momentanée, au sein d'un lit réactionnel de grande épaisseur, de conditions proches de celles des équilibres entre deux composés intermédiaires et liées à la lenteur de l'écoulement de la vapeur d'eau ; dans le cas présent, il semble en être autrement puisque les vitesses conservent les mêmes valeurs que celles mesurées dans les réactions simples. En effet et en dernier lieu, on note que la valeur de la vitesse initiale limite dans un passage $S_1 - S_3$ apparemment direct, se place sur la courbe $V_{1-2} = f(P)$.

CHAPITRE IV

ETUDE DU SYSTEME $NaCl$ - NH_3

Le système NaCl -NH_3 - NaCl 5,14 NH_3 dont nous abordons ici l'étude, est également très réactif ; il met aussi en jeu une liaison de type ion-dipôle ; il n'est plus possible toutefois d'opérer avec un rapport P/P_o aussi petit que dans le cas des ammoniacates de bromure de lithium. Ce rapport prend en effet des valeur comprises entre o,47 et 0,67 lorsque le système est à l'équilibre entre - 50°C et - 30°C. Nous nous proposons de rechercher, dans cette étude, comment se manifeste l'influence des phénomènes de sorption sur la vitesse et les caractéristiques de l'évolution d'un système ammoniac - sel métallique - ammoniacate.

A - SYSTEME NaCl - NH_3.

1 - Aperçu bibliographique.

L'étude des produits de cristallisation obtenus à partir des solutions de chlorure de sodium dans l'ammoniac liquide a permis à différents auteurs [(47) (115) à (120)] de préciser les conditions de formation et la morphologie d'un composé dont la formule semblait être, aux erreurs expérimentales près, NaCl, $5NH_3$.

Parmi ces auteurs, R. JOANNIS (115), W. BILTZ et W. HANSEN (47), S. ABE (121) ont déterminé les pressions de dissociation de pentammoniacate ; cependant, les domaines de températures couverts par ces mesures laissent une lacune entre - 50°C et - 30°C.

Par ailleurs, cet ammoniacate peut fixer lui-même des quantités supplémentaires de gaz sans donner un ammoniacate supérieur.

Récemment, I. OLOVSSON (10) a étudié la structure du solide obtenu par cristallisation à partir de sa solution dans NH_3 liquide. Selon cet auteur, l'ammoniacate contient un excès d'ammoniac par rapport à la composition NaCl, 5 NH_3 et sa structure est trigonale (R $\bar{3}$), la maille hexagonale de paramètre a = 23,67 Å, c = 9,25 Å (à - 58°C) étant constituée de 21 groupements formulaires. Les molécules NH_3 et les ions Cl^- forment un arrangement presque cubique compact et les ions Na^+ occupent certains sites octaédriques de telle sorte qu'ils sont entourés uniquement par 6 molécules NH_3 ; parmi les 21 octaèdres dans lesquels sont disposés les ions Na^+ (figure 32) 3 ne partagent pas de sommet avec d'autres octaèdres (Na^+ : hexacoordonné) et 18 partagent 2 sommets avec un autre octaèdre (Na^+ : pentacoordonné) : il en résulte que la composition moyenne de l'ammoniacate n'est pas NaCl, 5 NH_3 mais NaCl, 5,14 NH_3.

Enfin, G. HÜTTIG et E. HARTL (112) ont observé, dans un domaine de faible pression (où l'ammoniacate ne peut se former) que l'énergie de liaison entre NaCl et NH_3 adsorbé augmentait avec le temps ; en déterminant la valeur maximale de cette chaleur, ces auteurs ont confirmé l'hypothèse de W. BILTZ et H. GRIMM (110), selon laquelle l'enthalpie de formation E d'un ammoniacate est égale à la somme algébrique de l'enthalpie E_1 de dilatation du réseau du sel et de l'enthalpie E_2 de fixation des molécules NH_3 sur le cation :

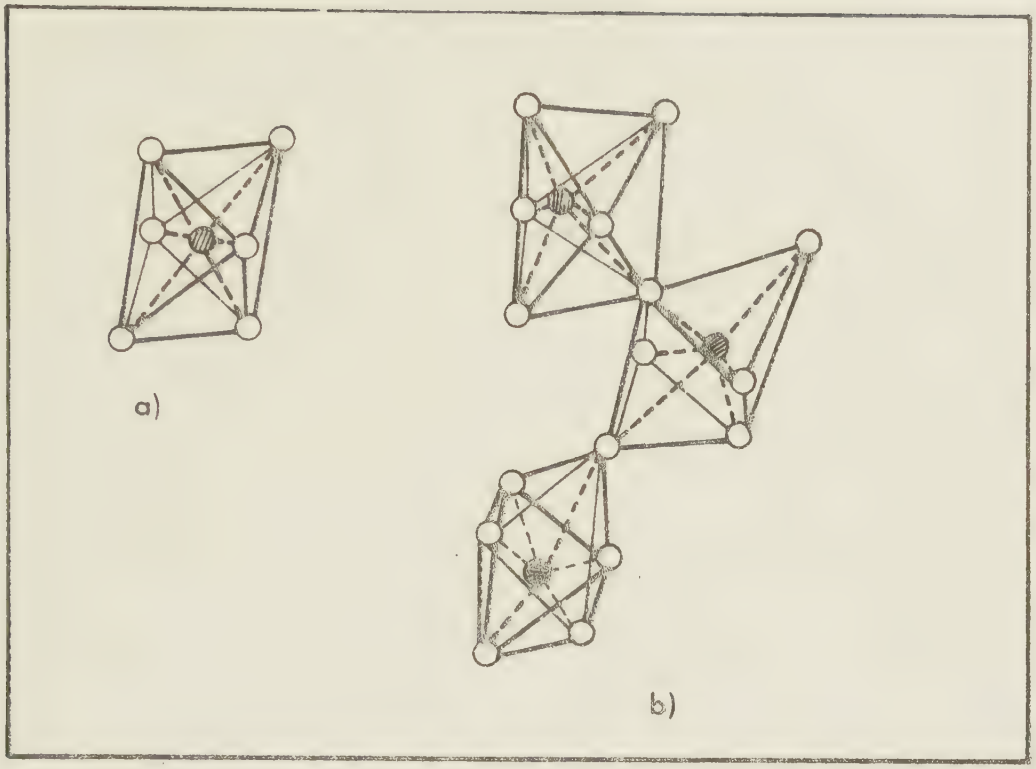


Fig. 32 Sites octaédriques occupés par Na^+.

a) octaèdre ne partageant aucun sommet avec un autre ;
b) octaèdres partageant deux sommets.

◍ : Na^+ ; ○ : NH_3.

$$E = E_1 + E_2$$

Connaissant E (par les mesures de tensions de dissociation) et E_1 (par le calcul) on peut évaluer E_2. Or G. HÜTTIG et E. HARTL ont mesuré une valeur de la chaleur d'adsorption à peu près égale à E_2 (-14 Kcal.mole^{-1}) ; les cations superficiels peuvent donc fixer l'ammoniac avec un type de liaison analogue à celui qui existe dans l'ammoniacate mais sans qu'intervienne la dilatation du cristal ($E_1 = 0$). Ces conclusions ont été étendues à d'autres cas expérimentaux et peuvent aider à la détermination des chaleurs de dilatation des réseaux lorsque celles-ci sont difficilement évaluables.

2 - Détermination des constantes thermodynamiques du système $NaCl - NH_3 - NaCl, 5,14\ NH_3$, entre - 50°C et - 30°C.

L'étude des mécanismes réactionnels à proximité des conditions d'équilibre nous impose de connaître ces dernières avec précision ; c'est pourquoi, dans le domaine expérimental où nous opérons (- 50°C, - 30°C), pour lequel n'existe à notre connaissance aucune donnée, il a été nécessaire de préciser les valeurs des pressions d'équilibre.

a) Dispositif expérimental.

L'étude des pressions d'équilibre du système a été effectuée en utilisant notre dispositif gravimétrique. Les échantillons pulvérulents de chlorure de sodium obtenus par broyage de fragments d'un monocristal de pureté 99,96 % sont soumis à un traitement sous vide de 10^{-3} torr, dans un four tubulaire porté à 300°C, puis à plusieurs cycles de combinaison et décomposition à basse température.

b) Méthode.

La vitesse et le sens d'évolution du système étant très influencés par de petites variations de pression ou de température, nous

avons appliqué à la recherche de ses conditions d'équilibre, la méthode que A. COINTOT avait mise au point pour une recherche identique dans le cas d'un système divariant (122) solide - gaz de composition variable, méthode rendue automatique par la suite (123).

Le principe de cette méthode est le suivant : supposons que l'équilibre entre deux phases solides et le gaz soit univariant : il n'existe alors qu'une seule courbe d'équilibre quelle que soit la quantité de gaz fixée ; admettons que le système (figure 33) soit à une pression P_a et à une température T_i telles qu'il évolue par exemple dans le sens de la fixation du gaz (donc de l'augmentation du nombre n de moles d'ammoniac fixées par mole de chlorure de sodium). Imposons au système, une augmentation lente de température selon un programme linéaire, en fonction du temps, la pression étant maintenue à la valeur constante P_a (on pourrait de la même façon imposer une augmentation linéaire de la pression à température constante) ; lorsque la température croît de T_i à T_j , la fixation du gaz se ralentit pour devenir inobservable durant la période correspondant à la variation de température de T'_a à T''_a ; puis le départ du gaz s'amorce ; dès qu'il est nettement décelé, on interrompt la montée linéaire de température qui reste fixée à la valeur T_j et simultanément, on déclenche la montée linéaire de la pression en ouvrant la microvanne d'entrée de l'ammoniac : la perte de masse diminue et devient indécelable pour des valeurs de la pression comprises entre P'_j et P''_j , puis la pression continuant de croître, le sens de variation de la masse s'inverse ; on stabilise alors la pression à la valeur P_b en même temps que l'on reprend la montée linéaire de température. De cette façon (figure 34), on détermine, dans le domaine expérimental choisi, une série d'intervalles de températures (T'_a, T''_a, T'_b, T''_b...) correspondant aux pressions P_a, P_b... encadrant les valeurs des températures d'équilibre ainsi qu'une série d'intervalles de pression (P'_j P''_j, P'_k P''_k...), correspondant aux températures T_j, T_k... et encadrant les valeurs des pressions d'équilibre ; une même série d'opérations est effectuée en descente de température et de pression.

En agissant sur les durées des périodes de montée et de descente de température et de pression, on peut maintenir le nombre n de moles d'ammoniac fixées dans des limites assez étroites (exemple : avec des variations de température de 8°C heure^{-1} et de pression de 10 torrs-minute^{-1}, notre dispositif gravimétrique permet de maintenir la composition à 0,1 mole NH_3 par mole NaCl).

c) Résultats.

Les valeurs moyennes d'équilibre, qu'elles soient déterminées à partir des intervalles T'_a T''_a... ou à partir des intervalles P'_j P''_j... définissent une même courbe d'équilibre P = f (T) en montée ou en descente de température et de pression (figure 35).

- Cette courbe est unique quelle que soit la valeur de n choisie pour l'expérience (0,4 < n < 5) ; il en résulte que dans cette zone expérimentale, il n'existe pas de composé intermédiaire entre le sel pur et l'ammoniacate décrit plus haut et que l'équilibre est bien univariant.

- A partir de la transformée linéaire de cette courbe, dans un système de coordonnées $Log P / \frac{1}{T}$, on détermine les variations d'enthalpie et d'entropie par mole d'ammoniac de la décomposition soit :

$$\Delta H_o^{298} = 7,9 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

$$\Delta S_o^{298} = 32 \text{ cal.degré}^{-1}\text{.mole}^{-1}$$

Ces valeurs sont en bon accord avec celles de R. JOANNIS (8 Kcal.mole^{-1} et 32 cal.degré$^{-1}$.mole^{-1} (115)) et S. ABE (8,15 Kcal.mole^{-1} et 33 cal.degré$^{-1}$ mole^{-1}) (121) obtenues au-dessus de - 30°C et avec celles de W. BILTZ et coll. (7,8 Kcal.mole^{-1}) (47) obtenues dans le domaine des températures inférieures aux nôtres.

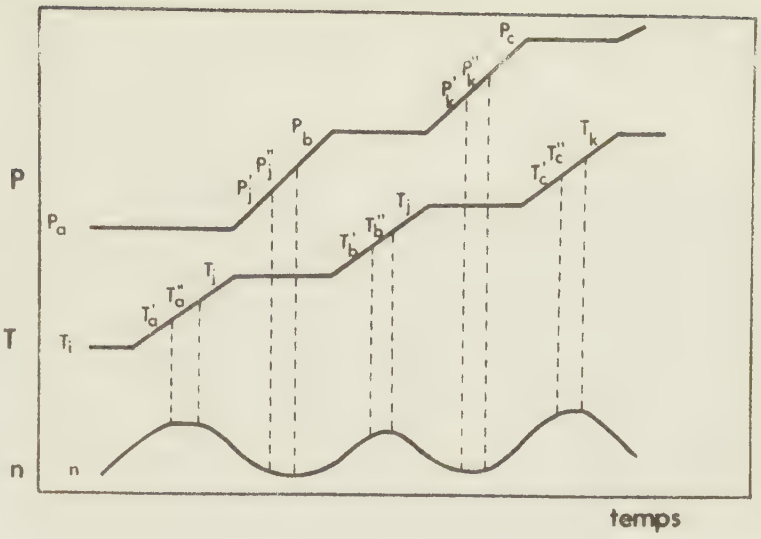


Fig. 33 Méthode de détermination des températures et pressions d'équilibre
Pour une pression (ou une température) déterminée, le système est soumis à une montée linéaire de température (ou de pression), la température d'équilibre (ou la pression) est comprise entre les températures T' T" (ou les pressions P' P") entre lesquelles la réaction change de sens.

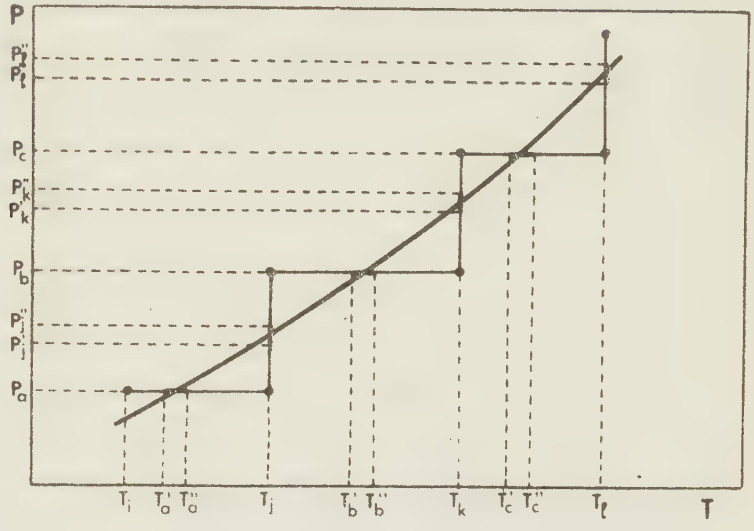


Fig. 34 Report sur un diagramme P-T des résultats obtenus selon la méthode de la figure 33.

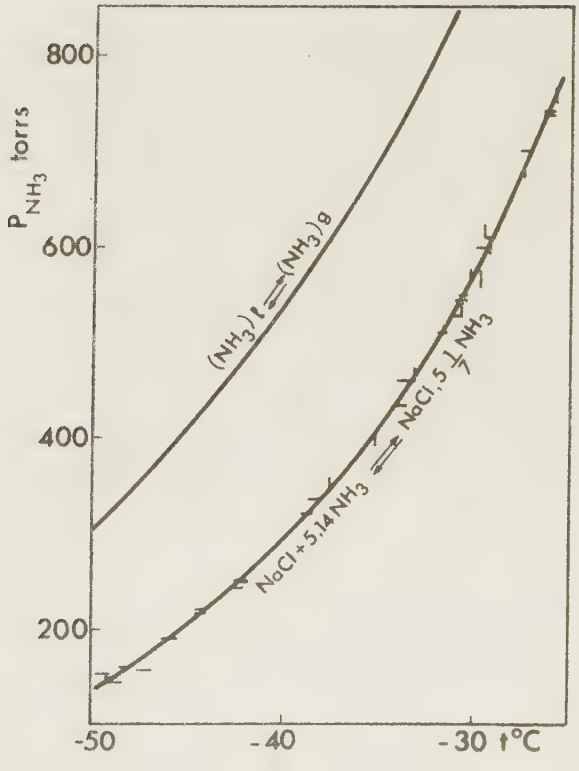


Fig. 35 Diagramme P-T du système $NaCl-NH_3$ obtenu selon la méthode de la figure 33.

B - ETUDES MORPHOLOGIQUES ET RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES

1 - Etude morphologique

On opère à partir de monocristaux clivés juste avant leur introduction dans l'enceinte réactionnelle; ceux ci sont placés sous vide pendant environ trois heures puis l'on procède à l'abaissement de la température et à l'introduction de l'ammoniac.

Des observations de deux ordres ont été faites :

a)Sur la propagation de la réaction de combinaison avec l'ammoniac et la constitution d'un interface réactionnel.

La réaction de formation qui s'effectue très lentement (par exemple , 10 % du cristal sont transformés en huit jours à - 32°C sous 720 torrs) débute généralement sur les arêtes du cristal ; l'opacité de toute la surface s'installe plus rapidement aux fortes saturations (1,27 photo 3) ; elle est progressive et très facile à suivre à sursaturation plus faible (1,11 photos 4). Ce résultat qui met en évidence la diminution de la vitesse de germination de l'ammoniacate avec la sursaturation, avait déjà été pressenti par des mesures cinétiques dans le cas de la formation de $LiBr,NH_3$. On remarque également que la couche de NaCl pulvérulent observée après décomposition (photo 5) a une épaisseur visiblement plus grande vers les arêtes.

b) La morphologie fine de la surface du cristal soumise successivement aux conditions correspondant à la combinaison et à la deccomposition. Nous avons utilisé d'abord la microscopie électronique classique (réplique de la surface obtenue après dissolution du cristal), mais l'emploi du microscope électronique à balayage s'est , par la suite

Photo 1 Répartition des grains (NaCl 40 - 50 µ ; avant réaction) sur nacelle de tissu de verre.

Photo 2 Prise en masse de cristallites de NaCl (après réaction avec NH_3 humide) (G : 1000).

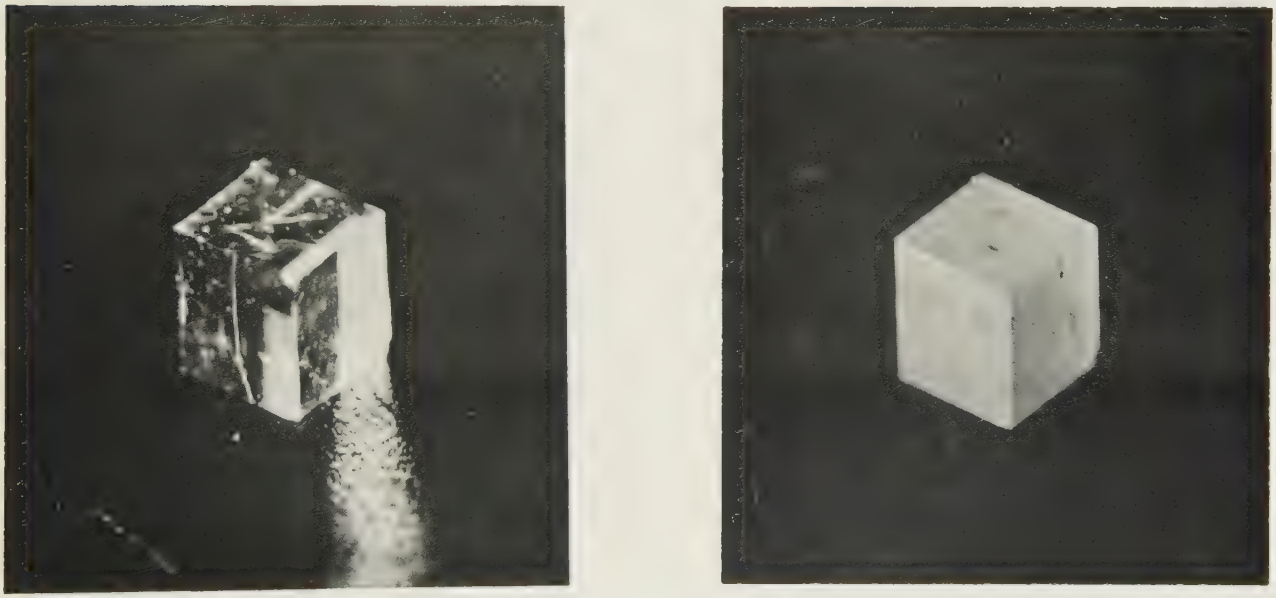
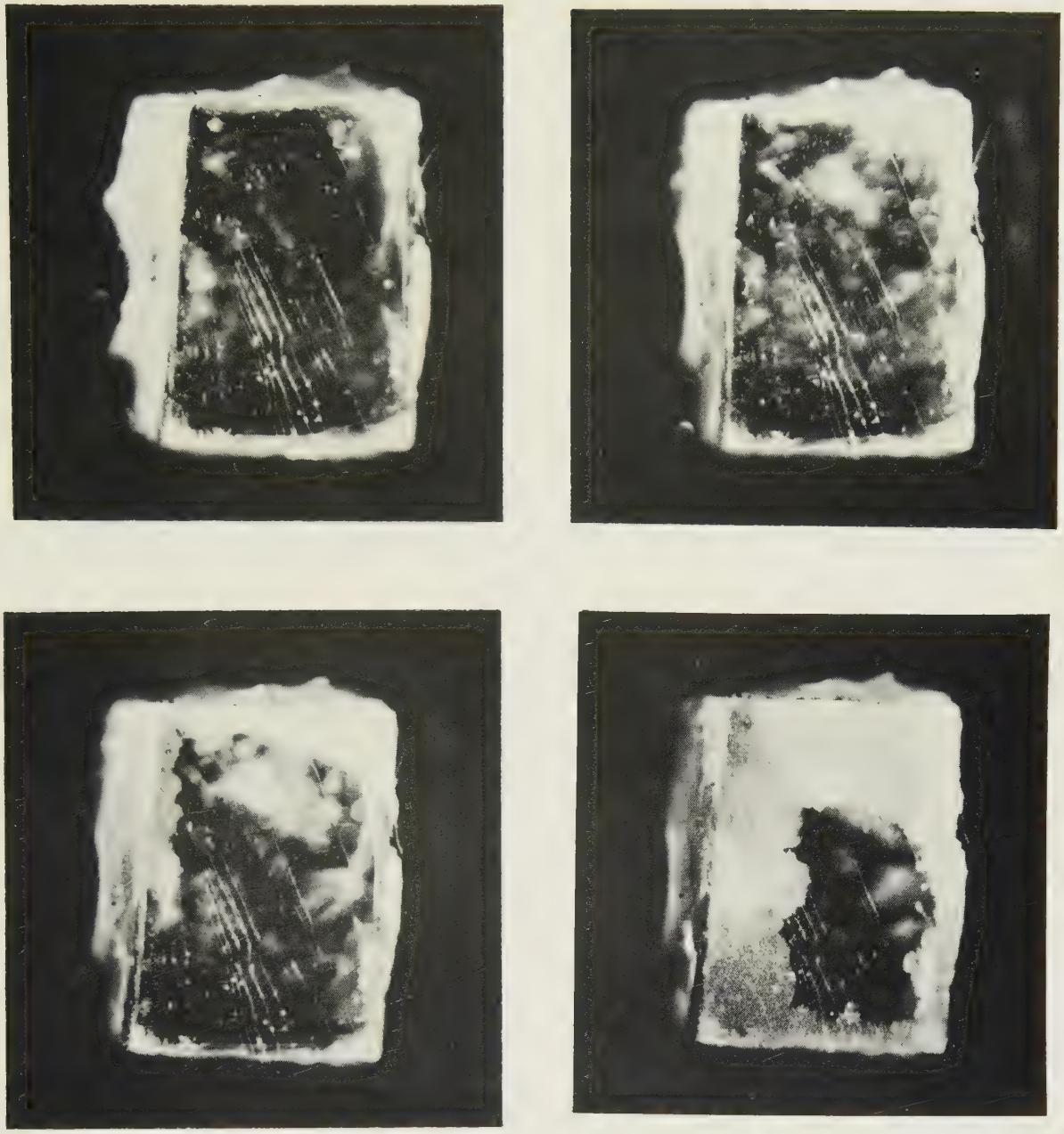
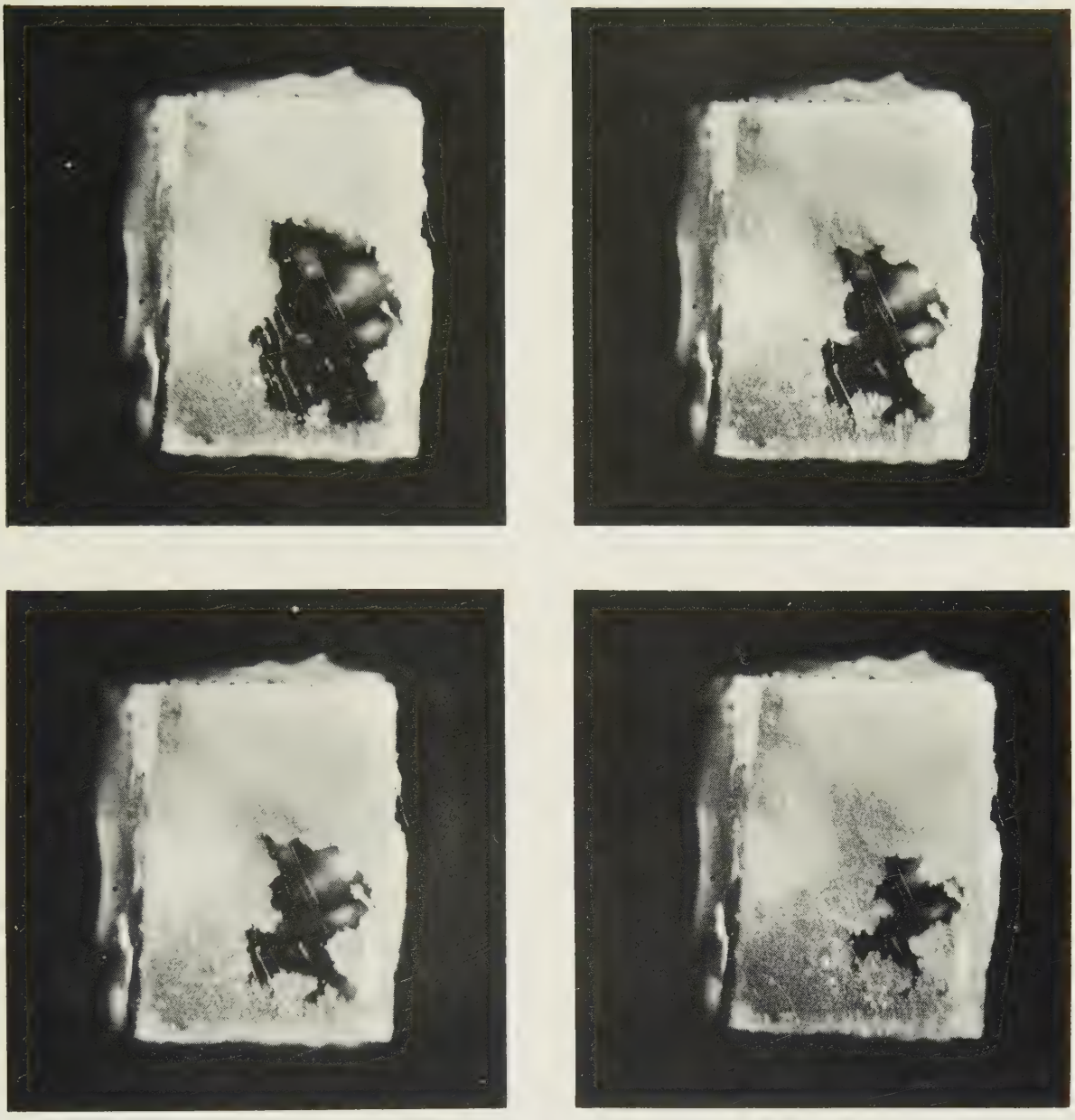


Photo 3 Attaque d'un cristal de NaCl (longueur d'une arête : 2 mm) - Combinaison : sursaturation 1,27 (P : 590 torrs ; - 26°C).
Photo de gauche : Cristal initial. Photo de droite : après 3 heures de réaction (α : 2 %).



Photos 4 Progression du front réactionnel à la surface d'un cristal de NaCl (arête : 3 mm). (P : 600 torrs ; T : - 31°C).



Photos 4 (Suite).

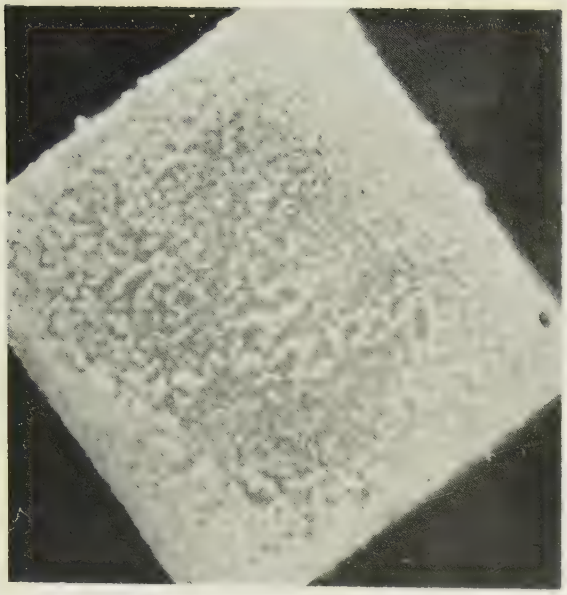


Photo 5 Différence entre l'attaque des bords et du centre d'une face (G : 15) - Combinaison : (P : 728 torrs ; T : - 30°C) - Durée : 6 jours - Décomposition ; abaissement lent de la pression.

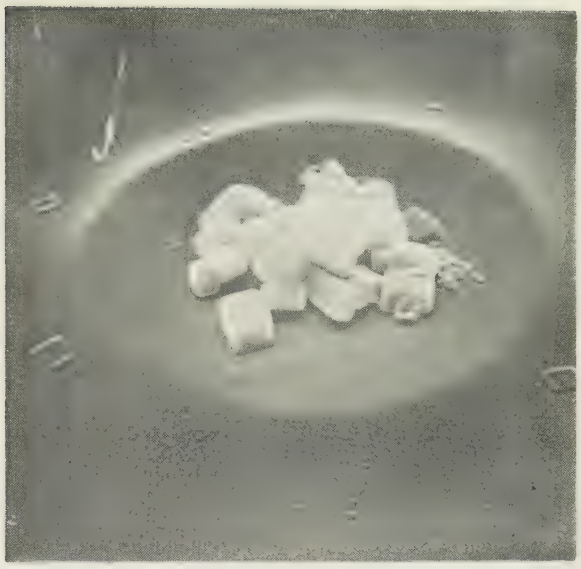


Photo 6 Zone d'attaque circulaire (G : 6000) - Combinaison : (P : 581 torrs ; T : - 30°C) - Durée : 2 heures - Décomposition : (P = 0 ; T : - 30°C).

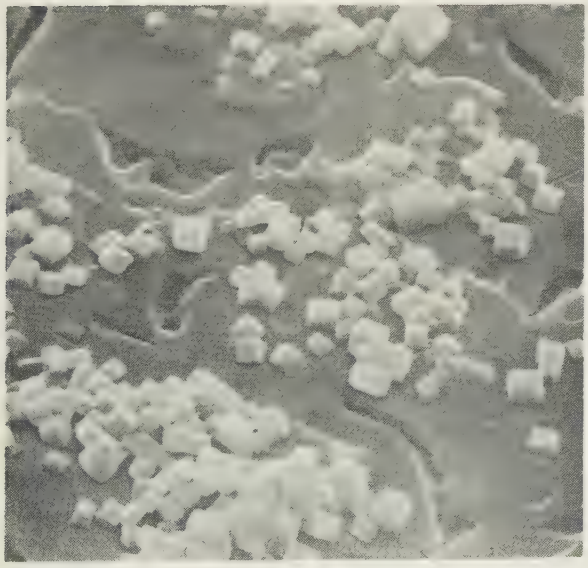


Photo 7 Zone d'attaque irrégulière (G : 3600). Mêmes conditions que photo 6.

Photo 8 Zone d'attaque plus régulière (G : 7200). Mêmes conditions que photo 6.

Photo 9 Attaque d'un cristal de NaCl à la limite de l'araldite (partie droite) (G : 4000). Mêmes conditions que photo 6.

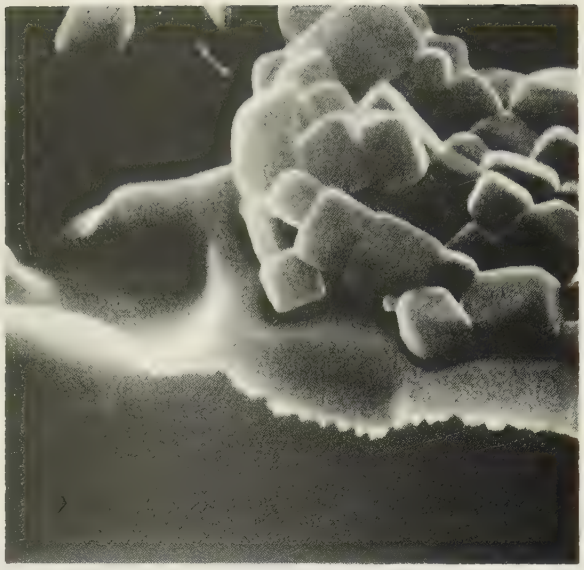


Photo 10 Pénétration de l'interface ; partie inférieure : NaCl vierge (G : 8000). Mêmes conditions que pour la photo 6.

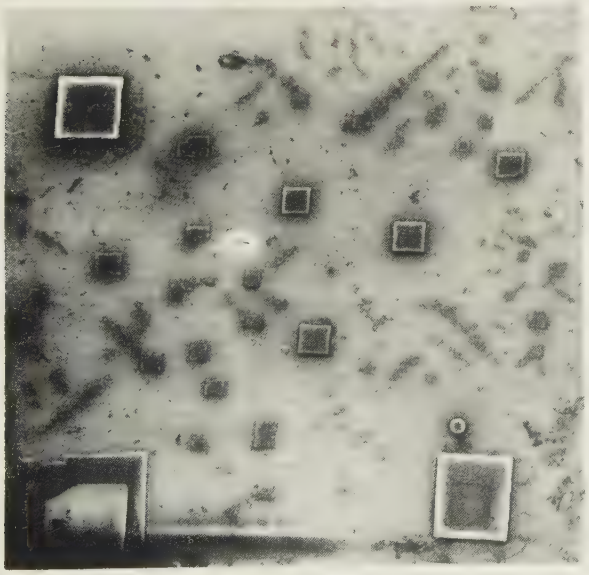


Photo 11 Orientation des traces d'attaque (G : 450) - Combinaison : (P : 600 torrs ; T : - 30°C) - Durée : 4 heures - Décomposition : (P : 560 torrs ; T : - 30°C) - Durée : 4 heures.

Photo 12 Imbrication des cristallites de NaCl (G : 760) - Combinaison : (P : 570 torrs ; T : - 30°C) - Durée : 30 minutes - Décomposition : (P : 560 torrs ; T = - 30°C).

révélé plus interessant , car cet appareil permet l'examen d'un échantillon unique sans le détruire, à condition de ne pas lui faire subir de métallisation superficielle.

Plusieurs difficultés sont apparues au cours de ces expériences:

- impossibilité d'obtenir une reproductibilité complète, en partant de faces clivées dans des conditions apparemment analogues.

- la présence de traces de vapeur d'eau dans l'ammoniac peut changer considèrablement l'aspect des cristallites de NaCl, finalement obtenus; en particulier la prise de masse de ces derniers (photo 2) est favorisée.

- comme le laissent prévoir les observations macroscopiques, on ne peut effectuer une attaque limitée du centre des faces, sans que la progression de la réaction à partir des arètes en rende l'observation difficile. Afin d'éliminer cette difficulté, nous avons isolé le cristal par une couche discontinue d'araldite ne laissant que le centre de la face observée au contact de l'ammoniac.

-en dernier lieu, les techniques microscopiques électroniques nécessitent la mise sous vide à température ambiante de l'échantillon, il n'est donc pas possible d'observer directement les cristallites d'ammoniacatepuisque celui-ci est instantanément décomposé. On ne peut observer que les conséquences d'un cycle de formation décomposition sur l'état de surface du cristal.

Néanmoins, on a pu effectuer plusieurs séries d'observations qui apportent des renseignements sur les points suivants:

- *Localisation des zones de réaction* ; les grains de NaCl finalement observés sont d'apparence monocristalline, leurs dimensions

sont assez homogènes et ils se rassemblent en tas sur le cristal initial ; certains semblent provenir d'une zone d'attaque circulaire (photo 6), mais la plupart s'amoncellent à l'extérieur de zones réactionnelles de formes irrégulières (photo 7) ; dans les régions limitrophes où la réaction est à son stade le moins développé, le cristal de chlorure sous-jacent débarrassé des produits de la décomposition présente des figures d'attaque géomètriquement mieux orientées (photo 8);; enfin, la germination a lieu préférentiellement dans les zones de contrainte du cristal (par exemple les limites araldite - NaCl : photo 9).

- *Pénétration de l'interface réactionnel dans le solide initial* : l'observation, faite après clivage selon un plan perpendiculaire à la face cristalline (photo 10-formation beaucoup plus avancée) montre dans sa partie inférieure, le cristal n'ayant pas réagi et, au dessus, les cristallites provenant de l'ammoniacate formé : on voit que la zone réactionnelle progresse assez régulièrement vers l'intérieur du cristal, qui reste par ailleurs absolument vierge de toute altération visible.

- *Rapports d'orientation entre le solide naissant et la matrice* : il semble exister des rapports d'orientation entre l'ammoniacate et le cristal de chlorure qui lui donne naissance ; la relation est plus évidente lorsque l'ammoniacate est décomposé très lentement près de l'équilibre ; les cristallites de NaCl formés croissent tous de façon orientée par rapport à la matrice initiale (photo 11). Lorsque la combinaison est lente elle aussi, l'imbrication des cristallites de l'ammoniacate, liés à l'augmentation de volume du solide, peut favoriser l'existence d'une sorte de pavage assez régulier, dont l'aspect est encore observable après décomposition (photo 12) ; on peut supposer quedans ces conditions, la couche d'ammoniacate est susceptible de freiner l'écoulement du gaz ; cette hypothèse sera confirmée par l'étude cinétique.

-*Evolution des cristallites de NaCl au cours des cycles combinaison décomposition* : au cours de ces réactions effectuées dans des conditions très proches de l'équilibre,les cristallites de NaCl,issus de la première décomposition, conservent leur position et leur habitus après plusieurs cyles de réactions ; tout se passe comme si les cristallites apparus initialement souvent monocristallins, se gonflaient et se dégonflaient en fixant et en libérant l'ammoniac, pour retrouver leur forme initiale.

- *Taille des cristallites de NaCl selon les conditions de décomposition* : toutes choses égales par ailleurs, les cristallites de NaCl, sont d'autant plus gros,qu'ils ont été obtenus par une décomposition plus lente de l'ammoniacate,c'est à dire dans des conditions où le système est de plus en plus près de l'équilibre.

- *Conservation de la morphologie des cristallites de NaCl*: on constate enfin que les cristallites de NaCl,obtenus par décomposition à très bassespression,puis replacés longtemps sous une pression proche de l'équilibre, ne s'aglomèrent pas : l'ammoniac sec ne provoque pas le collage des grains entre eux ; ce phénomène n'a lieu qu'au cours de la réaction élle-même mais non après, malgré un séjour prolongé dans le gaz.

2 - Etude radiocristallographique

Cette étude a différents objectifs:

a) Retrouver les résultats d'I.OLOVSSON (10) montrant l'existence d'un seul ammoniacate dans le domaine expérimental considéré.

b) Observer l'état de cristallisation des phases solides lors de l'évolution du système et confronter ces résultats avec ceux de l'

étude morphologique ; en effet, dans certaines conditions expérimentales il est à craindre que , l'organisation et la cristallisation des phases s'effectuent après un délai nettement plus long que celui qu'exigent les transferts de matière.

c) Vérifier qu'il n'existe pas de phase solideplus riche en ammoniac que $NaCl,5,14NH_3$. En effet, cette éventualité présente une certaine vraisemblance étant donné que, comme on le verra plus loin, l'ammoniacate fixe de façon discontinue,des quantités importantes d' ammoniac lorsqu'on augmente la pression du gaz.

L'étude est réalisée à l'aide du dispositif précédemment décrit. L'échantillon de NaCl, finement broyé à partir de fragments monocristallins, est disposé en couche régulière dans les rainures du porte-échantillon et soumis à un courant de gaz ammoniac préalablement désséché sur $CaCl_2$ et sur sodium ; après 24 heures de balayage, il est amené à la température désirée.

Résultats

a) A l'issue d'un séjour prolongé (8 jours) à -24°C,température supérieure de 1°C à celle de l'équilibre sous pression d'ammoniac de 740 torrs, le diffractogramme de NaCl n'est pas modifié ; aucune réaction entre NH_3 et le réseau de NaCl n'est donc décelable même après un séjour de longue durée, très près de l'équilibre.

b) Aux températures correspondant au domaine de stabilité de l'ammoniacate, le diffractogramme (figure 36) est conforme au spectre dont on a calculé la position des raies et déduit les indexations à partir des données d'I.OLOVSSON (10). Néanmoins, un léger décalage

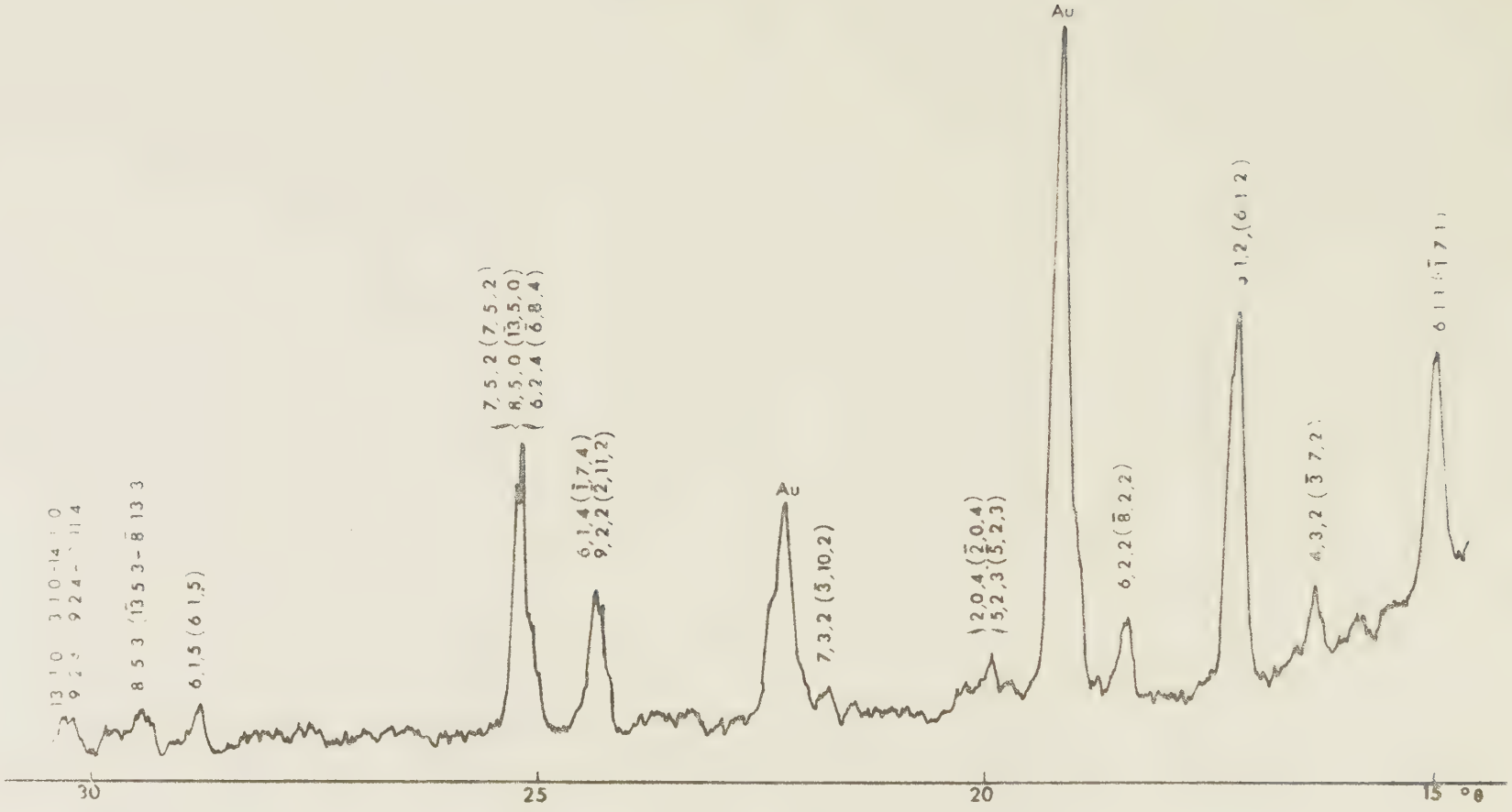


Fig. 36 Diffractogramme de NaCl,5,14 NH_3 (rayonnement K_{α_1} du cuivre).

systèmatique des raies de diffraction (de l'ordre de 0,08 à 0,12 degré 2θ, en dessous) s'explique par une dilatation du réseau, la température correspondant aux mesures d'I.OLOVSSON (10) étant de 30°C inférieure à la notre.

c) En modifiant la température de façon continue,on forme ou décompose l'ammoniacate à la pression de 740 torrs. Quelle que soit la vitesse de variation de la température (de quelques degrés à quelques dizaines de degrés-heure) l'apparition des raies de diffraction de NaCl, $5,14NH_3$ ou de NaCl se produit rapidement à 1°C près pour une valeur de la température correspondant à la valeur de l'équilibre.

d) Dans les domaines de température où l'une ou l'autre phase est stable, les diagrammes de diffraction se conservent ; en particulier lorsqu'on abaisse la température jusqu'au voisinage immédiat du point de liquéfaction de l'ammoniac, le spectre de l'ammoniacate se conserve.

Néanmoins, dans certaines expériences où la décomposition est effectuée très lentement par élévation discontinue de la température (1°C par heure), se manifestent certaines anomalies dont l'explication n'apparait pas pour le moment et qui se traduisent par une augmentation importante et temporaire de la raie 612 et d'autre part,par l'apparition intermittente d'une forte raie supplémentaire à d = 2,665 Å que nous n'avons pu indexer.

C - ETUDES CINETIQUES (THERMOGRAVIMETRIE)

1 - Etude cinétique préliminaire de la combinaison de l'ammoniac.

a) Essais sur des cristaux uniques obtenus par clivage.

Ces essais avaient pour but de coupler directement les études morphologiques précédentes et les études cinétiques sur des faces de clivage du cristal massif ; ils n'ont pu être menés à bien par suite de l'extrême lenteur de la réaction et d'un manque de reproductibilité déjà constaté au cours des études morphologiques et lié en partie à l'apparition lors du clivage, de défauts superficiels et massiques dont nous n'avons pu maintenir la concentration constante même après recuit.

b) Essais sur poudres

Afin d'augmenter la réactivité de NaCl par accroissement de son aire spécifique et de sa concentration en défauts superficiels, nous avons opéré sur un échantillon pulvérulent issu du même cristal massif par broyage ; on selectionne par tamisage des grains géomètriquement bien définis de taille moyenne 40 microns ; ces opérations sont effectuées juste avant chaque expérience.

La masse initiale de NaCl (voisine de 2 à 3 mg) est suffisante pour que l'incertitude sur la mesure du taux de conversion de la réaction reste inférieure à 1 %.

On observe que la température et le temps de prétraitement initial influent considèrablement sur la vitesse de combinaison ; ainsi, dans des conditions identiques (-32°C,575 torrs), le temps nécessaire pour former 5 % de l'ammoniacate est de 3 heures après un dégazage (10^{-3} torr) d'une heure à 25°C, mais il s'élève à 20 heures si le traitement initial dure 10 heures, et à 85 heures pour un traitement de 10 heures à 300°C ;cette opération atténue donc l'effet des défauts et des tensions mécaniques favorisant la germination. Si le prétraitement est effectué dans des conditions rigoureusement identiques, les expériences, comme dans le cas des facettes monocristallines sont malgré tout loin d'être reproductibles. On peut dégager de cette étude, les premiers résultats suivant:

- les courbes représentant la variation du taux de conversion α en fonction du temps t,ne correspondent pas à une loi d'avancement de l'interface à vitesse radiale constante.

- les courbes liant la vitesse instantanée V_α (à taux de conversion constant) , à la température (pour une pression d'ammoniac constante), ou à la pression (pour une température constante),sont monotones et coupent les axes des températures ou des pressions à des valeurs très proches de celles de l'équilibre.

La loi d'avancement de la combinaison est donc plus complexe que pour le système $LiBr-NH_3$; de plus l'ammoniacate formé semble atteindre rapidement son état d'organisation définitif.

L'ensemble de ces résultats préliminaires nous ont incités, pour étudier la cinétique dans de bonnes conditions,à appliquer une méthode expérimentale déjà mise en oeuvre avec LiBr et permettant d'ef-

fectuer l'étude complète sur un seul échantillon au cours de cycles successifs de combinaison et de décomposition.

2 - Etude cinétique de combinaison et de décomposition successives.

a) Mode opératoire

On opère comme précédemment, sur un échantillon pulvérulent unique de masse voisine de 2 mg sur lequel toutes les études cinétiques sont effectuées. Avant l'étude proprement dite, on fait subir à l'échantillon plusieurs cycles de combinaison et de décomposition jusqu'à obtenir une superposition parfaite des courbes α en fonction du temps dans les mêmes conditions expérimentales.

L'étude cinétique de la combinaison est effectuée à partir d'une phase solide qui venait d'être préparée par décomposition dans des conditions standard et réciproquement pour la décomposition ; cette précaution est indispensable à la bonne reproductibilité des expériences ; ainsi, un séjour prolongé de NaCl au contact de l'ammoniac à température ambiante, conduit toujours à une diminution de la vitesse de combinaison. Les conditions standard choisies ici sont les suivantes:

-décomposition effectuée à - 30°C,sous 300 torrs

-combinaison effectuée à -30°C, sous 730 torrs

Enfin, notons que certaines expériences effectuées sans précautions particulières, ont souligné l'intérêt qu'il y avait à purifier

l'ammoniac. Dans le cas d'une décomposition lente (quelques dizaines d'heures à plusieurs jours), on constate qu'une reprise de poids lente et assez faible, peut succéder à la perte de poids due à la décomposition ; ce phénomène ne peut être attribué à l'adsorption d'ammoniac sur NaCl fraichement préparé, car il disparaît lorsqu'on procède aux opérations de purification du gaz décrites plus haut, nous pensons qu'il est du à la présence de traces de vapeur d'eau se fixant sur l'échantillon.

Nous conviendrons de prendre pour unité d'avancement des réactions, la variation de poids correspondant à la fixation ou à l'extraction de 5,14 moles de NH_3 par mole de NaCl.

b) Forme des courbes et conservation de la loi d'avancement.

L'étude est réalisée entre - 26°C et -50°C pour des valeurs de la pression correspondant à des durées de réaction s'étendant de quelques minutes à plusieurs jours.

Dans les deux sens de réaction, on remarque (figures 37 et 38) que, pour des valeurs de la pression les plus proches des valeurs d'équilibre, se manifeste une période accélérée (figures 39 et 40) très peu accentuée en combinaison mais plus apparente en décomposition où elle s'étend jusqu'à 20 % de l'avancement ; ce changement de régime de deuxième espèce defini par P.BARRET (89) et traduisant le ralentissement de la vitesse de germination près de l'équilibre,avait déjà été observé dans le cas de LiBr.

Mettant à part ce phénomène initial, nous avons recherché si la loi de variation du taux de conversion en fonction du temps se con-

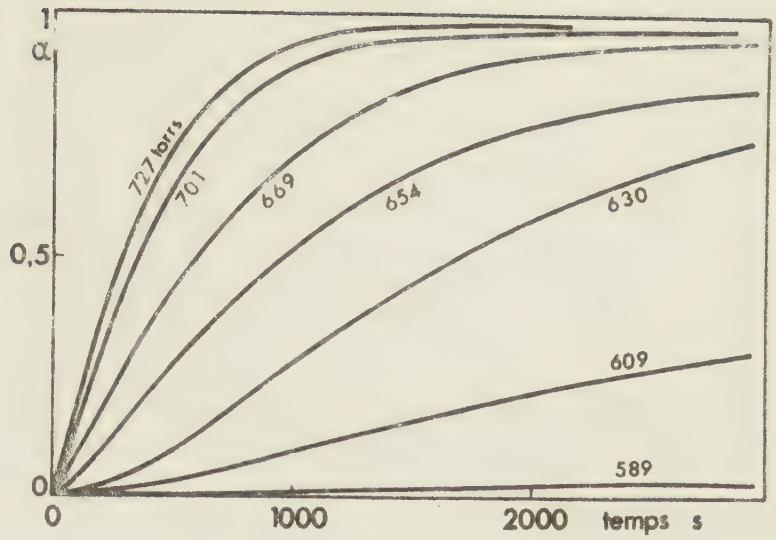


Fig. 37 Combinaison de NaCl avec NH_3 : variations de α avec le temps (température - 30°C, pression d'équilibre 570 torrs).

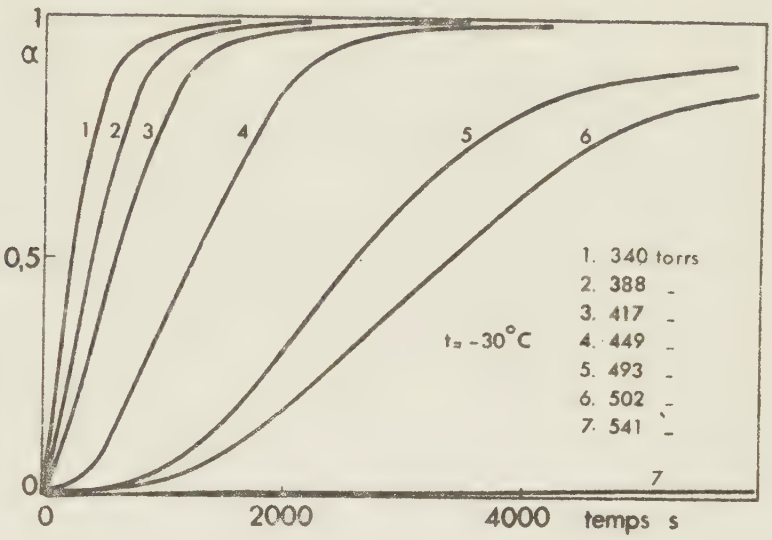


Fig. 38 Décomposition de NaCl,5,14 NH_3 variation de α avec le temps (température - 30°C, pression d'équilibre 570 torrs).

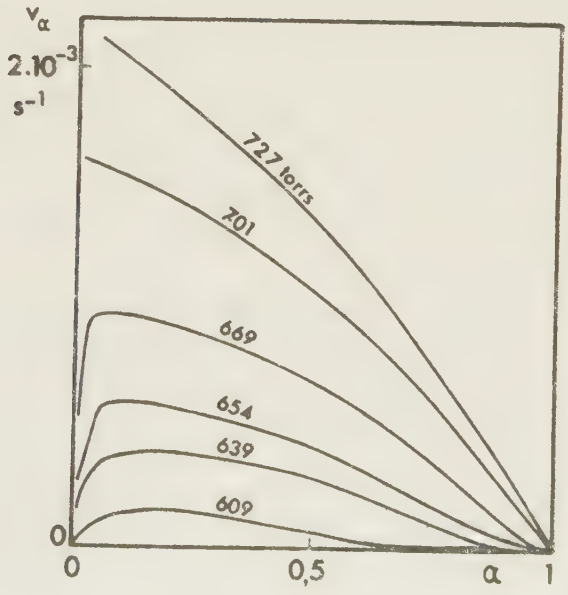


Fig. 39 Combinaison de NaCl avec NH_3 : variation de V_α en fonction de α à différentes pressions pour la température de 100°C.

serve en fonction de la pression et de la température.

En effet, suivant A. PACAULT (134) tout système en évolution obéit à une loi $\alpha = f(kt)$ ce qui revient à dire que toutes les courbes $\alpha = f(t)$ obtenues en fixant tous les paramètres de l'évolution sauf un, peuvent se superposer en substituant à l'unité de temps absolue une unité de temps spécifique pour chaque valeur du paramètre étudié.

Si la fonction $f(kt)$ est conservée quelle que soit la valeur des paramètres d'action imposée, la fonction $F(\alpha)$ telle que $kt = F(\alpha)$ l'est également.

Soient pour des conditions expérimentales déterminées 2 valeurs α_1 et α_2 du taux de conversion atteintes aux temps t_1 et t_2 :

$$k = \frac{F(\alpha_1) - F(\alpha_2)}{t_1 - t_2}$$

Pour une valeur quelconque de α atteinte au temps t :

$$F(\alpha) - F(\alpha_2) = k\,(t - t_2)$$

et enfin :

$$F(\alpha) = \{(\alpha_1) - F(\alpha_2)\}\,\frac{t - t_2}{t_1 - t_2} + F(\alpha_2)$$

Si le régime est conservé les valeurs respectives de $F(\alpha_1)$ et $F(\alpha_2)$ sont invariantes et pour le domaine expérimental exploré on a:

$F(\alpha) = \text{cte}\,\frac{t - t_2}{t_1 - t_2} + \text{cte}$, et la fonction $\alpha = f\left(\frac{t - t_2}{t_1 - t_2}\right)$ est invariante elle aussi, il suffit alors de vérifier que la variation de α en fonction de $\frac{t - t_2}{t_1 - t_2}$ suit une loi identique quelles que soient

les conditions expérimentales. Suivant P. BARRET (135) il revient au même de constater la séparation des variables dans une loi de vitesse ainsi que nous l'avons fait dans le chapitre précédent.

Nous avons donc comparé soit les courbes $\alpha = f(t)$, soit leurs transformées linéaires en les rapportant au temps réduit : $\frac{t - t_i}{t_{0,5} - t_i}$ comme l'a fait B. DELMON (139) pour d'autres réactions.

Avec t = temps mis pour parvenir au degré d'avancement α

$t_{0,5}$ = temps de demi-réaction

t_i = temps correspondant à la période accélérée et défini à partir de l'intersection de la tangente de plus grande pente à la courbe $\alpha = f(t)$ avec l'axe des temps.

Ce choix de t_i n'est pas arbitraire car il permet de comparer la loi d'avancement de la réaction dès son début, à la loi d'avancement observée après le point d'inflexion, dont on rappelle qu'il se situe en décomposition à un taux maximum de $\alpha = 0,2$. On observe que pour ces lois, plus l'avancement est proche de 0, moins la variation de la vitesse de réaction est sensible.

En combinaison, (figure 41), la loi d'avancement apparaît ainsi d'autant mieux suivie que la vitesse est plus grande et la température ou la pression plus élevées ; ainsi, toutes les courbes obtenues pour différentes valeurs de la pression à - 30°C peuvent être superposées (sauf celles correspondant à la pression la plus proche de l'équilibre) pour $0 < \alpha < 0,6$ dans une représentation :

$\alpha = f\left(\frac{t - t_i}{t_{0,5} - t_i}\right)$ (figure 41) ; la loi linéaire formulée pour un interface sphérique : $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = cte\left(\frac{t - t_i}{t_{0,5} - t_i}\right)$ est pratiquement suivie d'un bout à l'autre de la réaction pour la pression la plus forte et de moins en moins longtemps à mesure que la pression diminue. Le même phénomène est observable pour chaque température.

Dans le sens de la décomposition, la loi d'avancement se conserve beaucoup mieux que dans celui de la combinaison. Ainsi l'ensemble des courbes $\alpha = f(t)$ obtenues à - 30°C, peut être transformé pour $0,2 < \alpha < 0,8$ en une courbe unique dans une représentation $\alpha = f\left(\frac{t - t_i}{t_{0,5} - t_i}\right)$ (figure 42) ; pour $\alpha < 0,2$, l'importance des phénomènes de germination est traduite, sur un tel graphique par une période initiale d'autant plus grande que la décomposition est effectuée plus près de l'équilibre.

D'autre part, la courbe unique $\alpha = f\left(\frac{t - t_i}{t_{0,5} - t_i}\right)$ se situe au-dessus de la courbe théorique exprimant la progression à vitesse constante d'un interface rigoureusement sphérique ; elle est plus proche de la droite théorique représentant la réaction d'un solide dont la surface n'évoluerait pas (symétrie plane).

c) Etude de la variation de la vitesse avec la pression à différentes températures.

D'après l'étude précédente montrant dans quelles limites la loi d'avancement se conserve, la connaissance de la seule vitesse correspondant à un taux de conversion compris entre ces limites est suffisante pour décrire la loi de pression ou de température ; dans ce qui suit, on utilise $V_{\alpha = 0,5}$ comme vitesse de référence. Les valeurs $V_{0,5}$ obtenues en combinaison et en décomposition, à différentes températures, sont reportées dans la figure 43 ; à partir de ces deux réseaux d'isothermes, les faits expérimentaux suivants se dégagent :

Combinaison

Les courbes $V_{0,5} = f(P)$ présentent une concavité tournée vers la haut, la vitesse semblant devenir infiniment grande lorsque la pression tend par valeurs inférieures, vers la pression P_o de vapeur

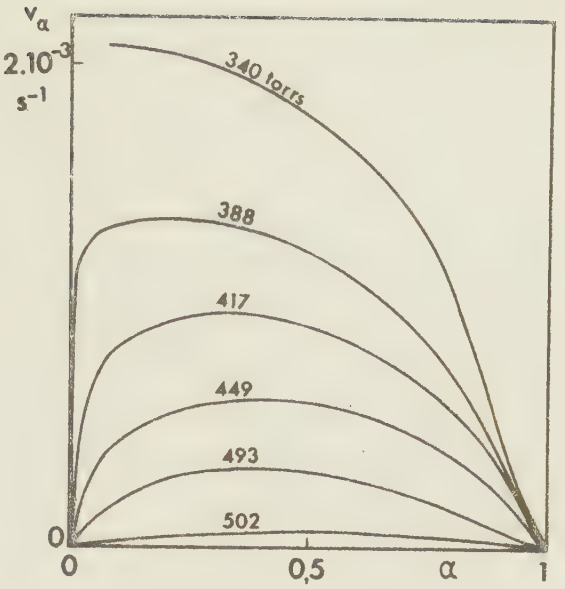


Fig. 40 Décomposition de NaCl,5,14 NH_3 variations de V_α en fonction de α à différentes pressions pour la température de 100°C

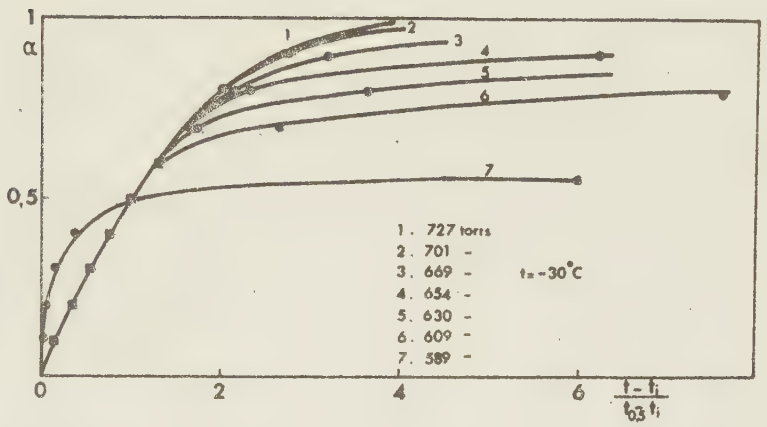


Fig. 41 Combinaison de NaCl et NH_3 : variation de α avec le temps réduit $t - t_i / t_{0,5} - t_i$.

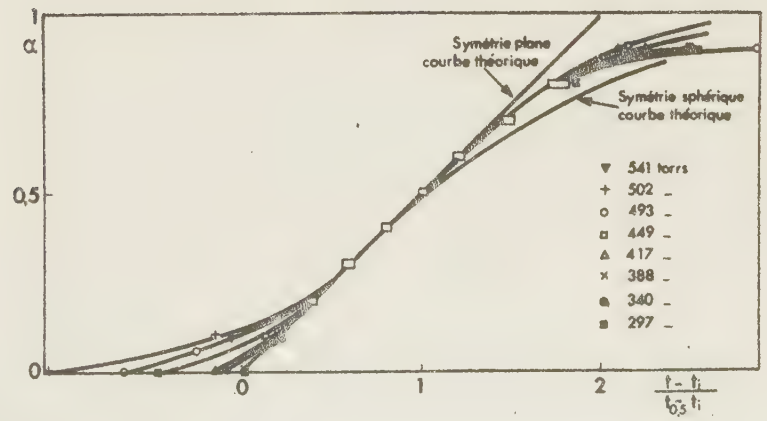


Fig. 42 Décomposition de NaCl, 5,14 NH_3 : variation de α avec le temps réduit $t - t_i / t_{0,5} - t_i$.

saturante de l'ammoniac, à la température envisagée ; d'autre part, elles coupent l'axe des pressions pour des valeurs très voisines des pressions d'équilibre P_e.

Nous avons donc été amenés à rechercher une loi expérimentale tenant compte de ces valeurs limites P_e et P_o ; il apparaît (figure 44) qu'une loi aussi simple que :

$$V_{0,5} = \text{cte.} \frac{P - P_e}{P_o - P}$$

représente convenablement ces variations pour toutes les températures. La constante est indépendante de la température et sa valeur est de $1,9.10^{-3}.s^{-1}$.

Décomposition

Ainsi que nous l'avons observé pour la décomposition de $LiBr,NH_3$, les courbes $V_{0,5} = f(P)$ coupent l'axe des pressions pour des valeurs P'_D différentes des valeurs des pressions d'équilibre thermodynamique.

La vitesse de réaction quelle que soit la température suit une loi :

$$V_{0,5} = 3,3.10^{-3} \frac{P'_D - P}{P}$$

en effet, si l'on reporte $\frac{P'_D - P}{V_{0,5}}$ en fonction de P pour chaque température d'expérience (figure 45), on obtient une droite unique passant par l'origine.

Courbes isocinétiques

Comme pour le système précédent, nous avons tracé (figure 46), les faisceaux de courbes "isocinétiques" dans la représentation log P = f (1/T).

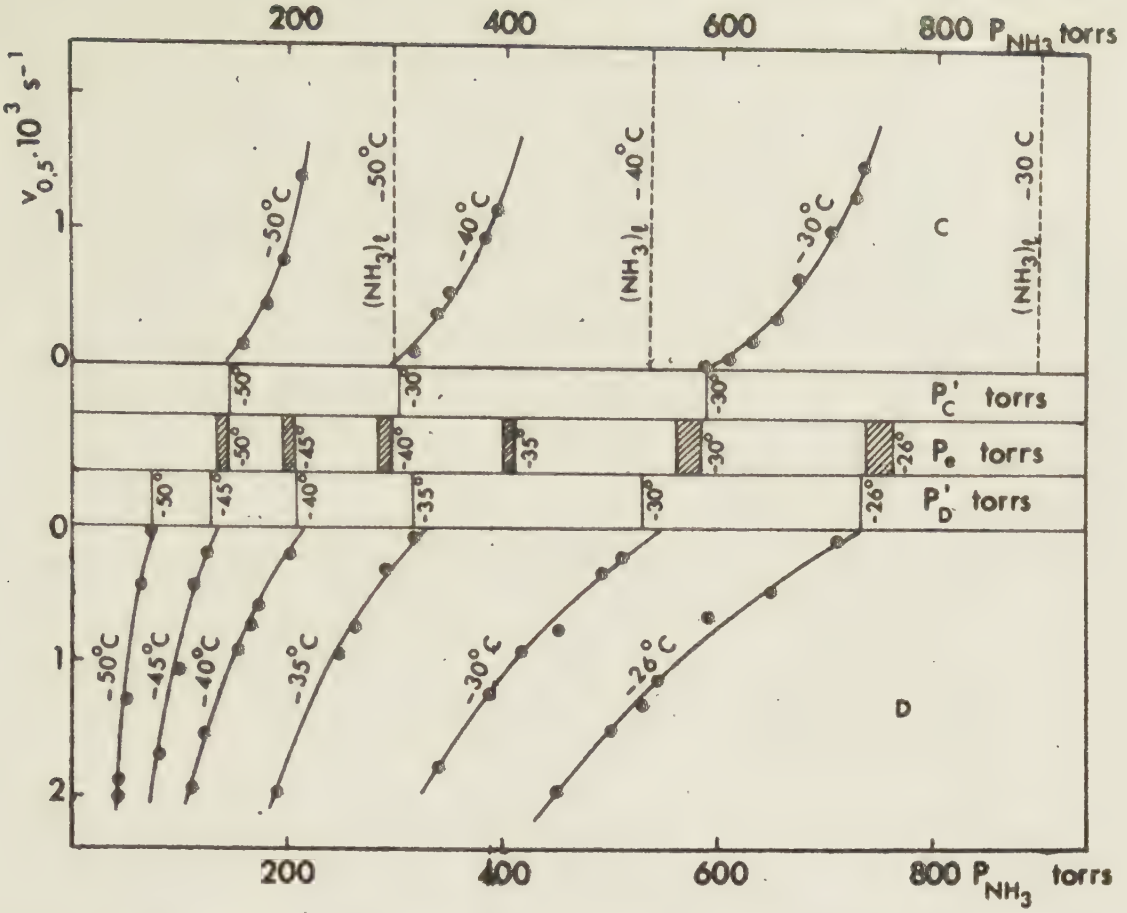


Fig. 43 Variation de $V_{0,5}$ à différentes pressions et températures.

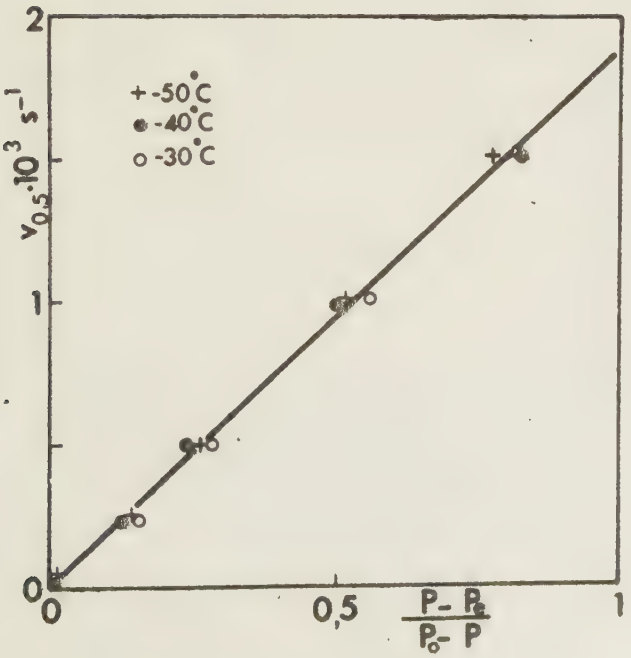


Fig. 44 Variation de $V_{0,5}$ en fonction de $P - P_e / P_0 - P$: à différentes températures (combinaison).

En décomposition, les droites obtenues sont parallèles entre elles, et en considérant les valeurs de la pression d'équilibre P'_D entre la phase naissante et l'ammoniacate, nous calculons un excès d'enthalpie maximal pour NaCl naissant, de l'ordre de 2,5 Kcal.mole^{-1} au-dessous de 760 torrs : au-dessus de cette pression et également à température plus élevée, P_e et P'_D se confondent. En combinaison, les droites divergent légèrement vers les basses températures : celle qui correspond à la vitesse nulle est pratiquement confondue avec celle de l'équilibre.

d) Relation entre la vitesse et l'affinité

Ainsi que dans l'étude du système précédent ces comparaisons font apparaître en décomposition une relation quasi linéaire entre la vitesse de la réaction et l'affinité théorique (figure 47), alors qu'aucune relation de ce type n'existe en combinaison (figure 48). On note à nouveau que la vitesse s'annule bien pour une affinité nulle en combinaison alors que ce n'est pas le cas en décomposition. Par contre si l'on admet que l'affinité interfaciale est proportionnelle non pas à $\left|\log \frac{P}{P_e}\right|$ mais à $\left|\log \frac{P}{P'_D}\right|$ la figure 49 montre qu'il existe une relation de proportionnalité entre la vitesse et cette affinité dans le cas de la décomposition. En d'autres termes la vitesse à sursaturation réelle ne varie pas avec la température.

e) Influence des transferts de matière et de chaleur

Par suite de la plus faible masse de l'échantillon (2mg de surface réelle = 50 cm^2) la dispersion des grains initiaux de chlorure de sodium est encore plus grande que pour le bromure de lithium.

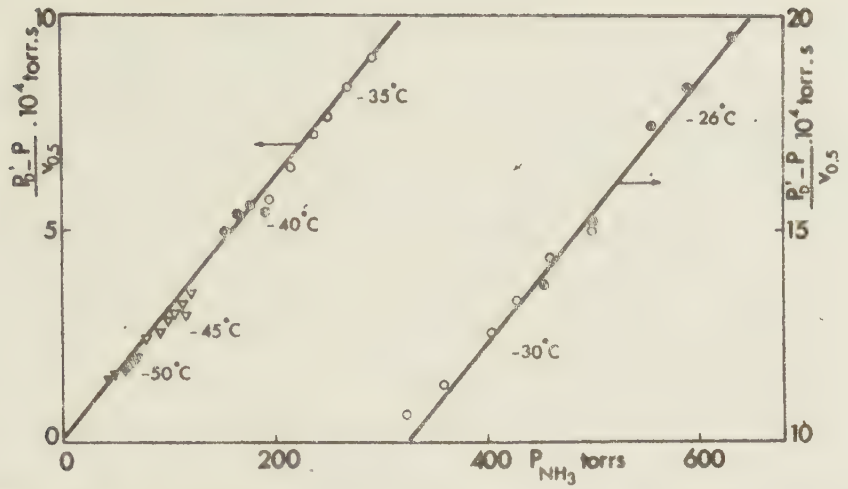


Fig. 45 Variation de $P'_0 - P / V_{0,5}$ en fonction de P : à différentes températures.

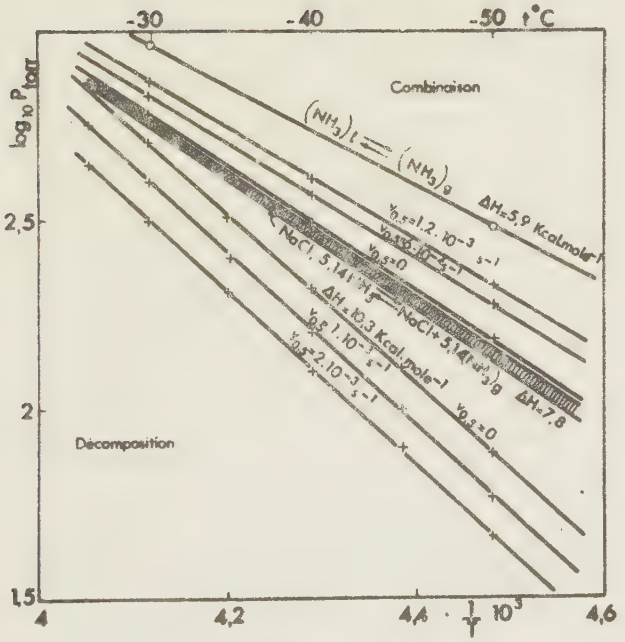


Fig. 46 Courbes "isocinétiques" : valeurs de $\log_{10}$ P en fonction de 1/T pour lesquelles $V_{0,5}$ a une valeur déterminée.

D'autre part, les réactions se déroulent à vitesse moyenne plus faible correspondant à des flux gazeux de l'ordre de 3.10^{-9} à 3.10^{-10} mole $NH_3.cm^{-2}.s^{-1}$ et à des flux thermiques de $1,5.10^{-3}$ à $1,5.10^{-4}$ $cal.s^{-1}$. En effectuant les mêmes approximations que pour le bromure de lithium et compte tenu des conductivités thermiques de 2.10^{-2} $cal.cm^{-1}.s^{-1}.K^{-1}$ pour le chlorure de sodium et $4,4.10^{-5}$ $cal.cm^{-1}.s^{-1}.K^{-1}$ à 40°C pour NH_3 ; on admettra également que la variation de pression dans l'interface peut être négligée ; l'écart maximum de température entre la poudre et l'enceinte est alors de 1°C valeur identique à celle qui a déjà été calculée.

Ici encore et à l'exception des combinaisons effectuées dans les conditions les plus proches de l'équilibre la conservation du régime est d'autant mieux observée que la vitesse de réaction est plus grande et les écarts de température et de pression entre l'interface et le réacteur peuvent être encore négligés.

D - AUTRES RESULTATS

1 - Analyse thermique différentielle.

Nous avons essayé de démontrer la réalité de l'excès d'énergie lié au désordre de NaCl naissant, en cherchant à déceler l'effet thermique accompagnant sa disparition lors de la réorganisation du solide. On utilise l'analyse thermique différentielle, en opérant sous une pression d'ammoniac constante de valeur comprise entre 100 et 740 torrs. On provoque la réaction par une modification linéaire en fonction du temps de la température (vitesse comprise entre 6 et 18°C/heure^{-1}) ; on enregistre soit $\Delta T = f(T)$ soit $T = f(\text{temps})$ et $\Delta T = f(\text{temps})$. Enfin, l'ensemble des opérations précédant l'étude thermique est généralement le même que celui mis en oeuvre dans l'étude cinétique.

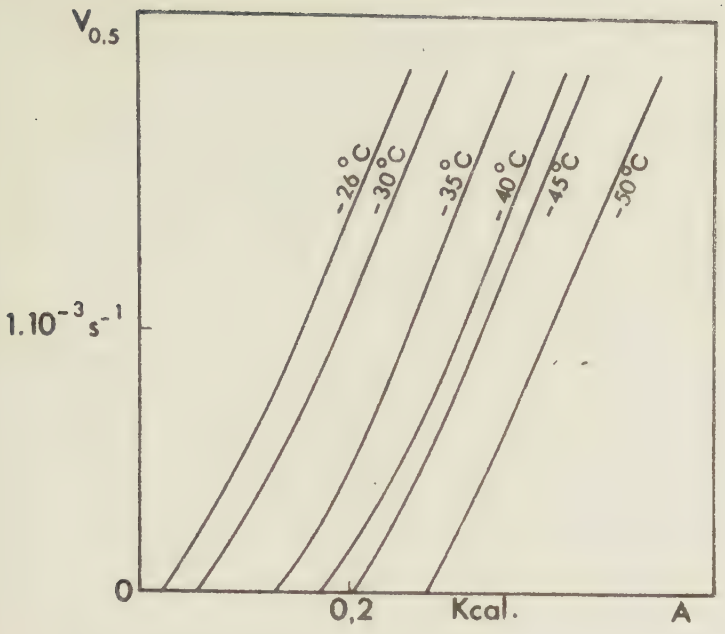


Fig. 47 Variation de $V_{0,5}$ avec l'affinité globale, à différentes températures (décomposition).

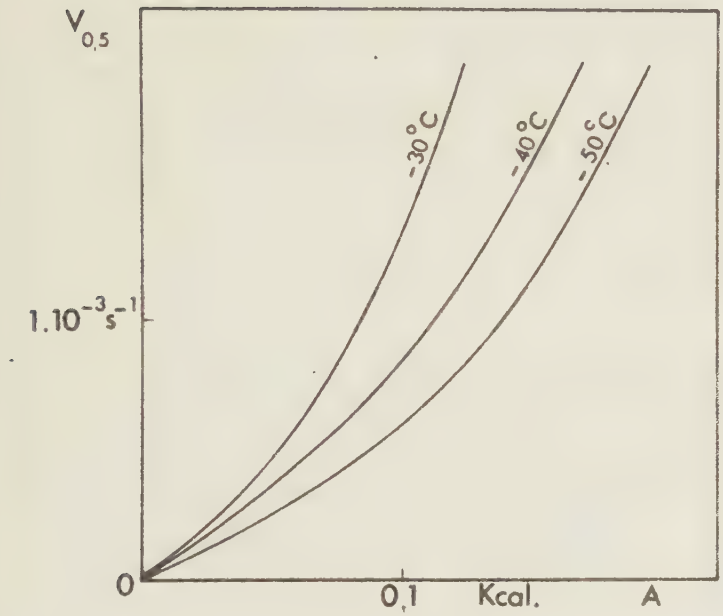


Fig. 48 Variation de $V_{0,5}$ avec l'affinité globale, à différentes températures (combinaison).

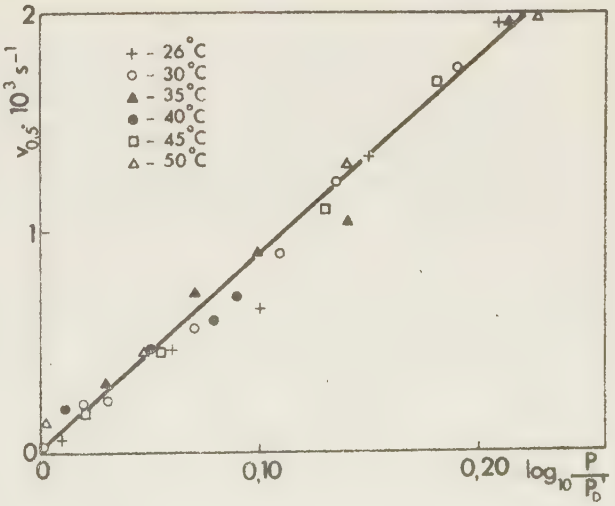


Fig. 49 Variation de $V_{0,5}$ en fonction de $\log_{10} P / P'_D$.

Résultats

- Descente linéaire de température. (combinaison).

Les courbes A.T.D. et A.T.G. ont l'allure générale représentée sur la figure 50 ; les courbes A.T.G. , n = f (t) se distinguent des courbes cinétiques obtenues précédemment dans des conditions isotherme et isobare par l'existence d'une petite marche d'importance maximale de 0,2 mole NH_3 / mole NaCl disparaissant pour les pressions les plus fortes et dont la température d'apparition correspond approximativement à la température d'équilibre T_e. A cet accroissement de masse, correspond un changement de la pente de la courbe $\Delta T = f(t)$ dans le sens exothermique. Puis s'effectue la fixation principale d'ammoniac jusqu'à un minimum de 5,14 moles/mole NaCl à laquelle correspond un effet exothermique important parfaitement synchrone.

- Montée linéaire de température. (décomposition : figure 51)

Le pic endothermique apparaît pour $T = T_e$ et il est synchrone avec la perte de masse principale. On peut déceler également l'existence d'un léger effet exothermique d'autant plus visible que la vitesse de montée de température est plus grande. Notons en outre que les dernières fractions d'ammoniac ne quittent le solide que pour une température bien supérieure à la température correspondant à la fin de l'effet thermique principal.

Enfin, l'aire comprise entre la courbe et la ligne de base dépend de la masse de l'échantillon et de la vitesse de variation de la température. Par contre, les températures correspondant aux débuts des effets thermiques ne varient qu'avec la pression.

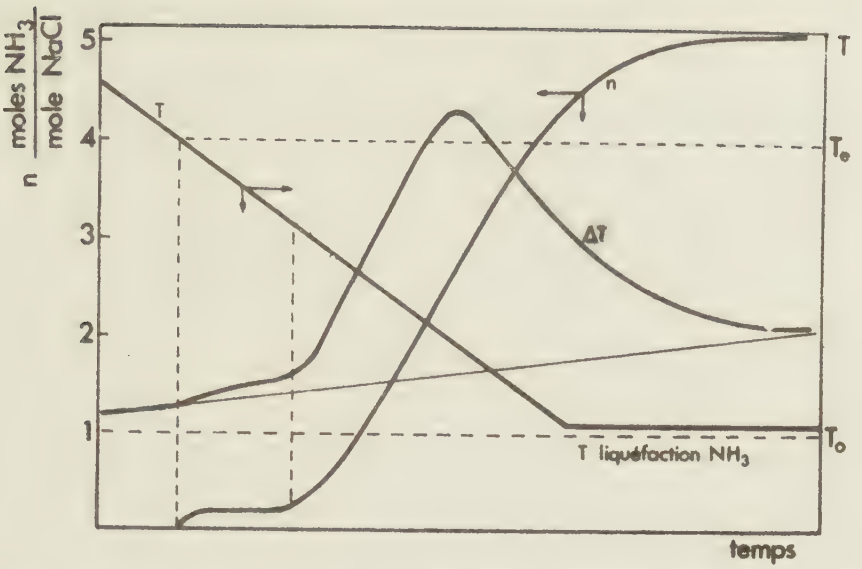


Fig. 50 Courbes ATD et ATG en descente de température
n : quantité de NH_3 dans l'échantillon solide ; T : température de l'échantillon (T_e : température d'équilibre ; T_0 : température de liquéfaction de NH_3) ; ΔT : courbe ATD

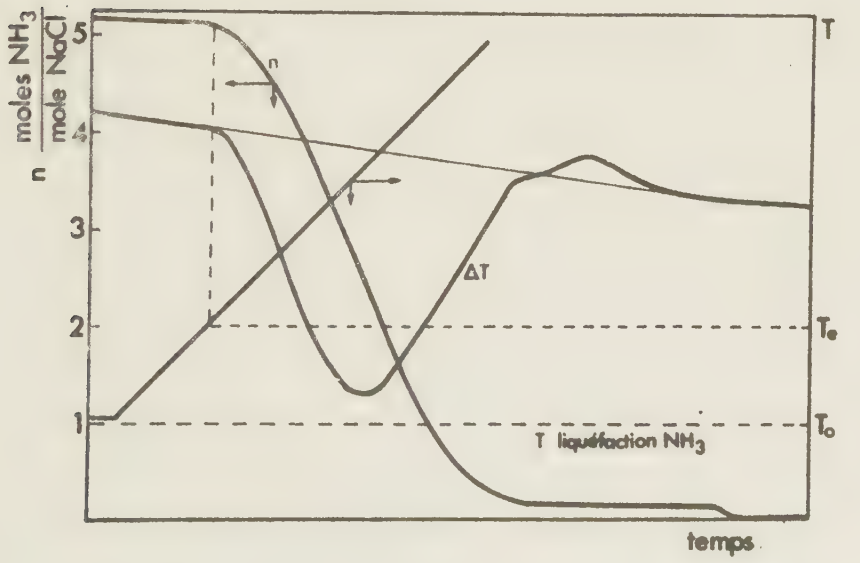


Fig. 51 Courbes ATG et ATD en montée de température

2 - Adsorption de l'ammoniac sur l'ammoniacate.

Dans nos conditions opératoires, nous n'avons pas pu déceler et mesurer l'adsorption de l'ammoniac sur NaCl décomposé, en particulier par suite de la valeur très faible de l'aire spécifique de ce sel. Celle-ci a été détectée dans le cas où elle est vraisemblablement la plus grande ; après une décomposition très rapide effectuée en annulant la pression d'ammoniac par condensation dans un piège à azote liquide ; l'essai "in situ", dans la balance à hélice de silice conduit à un résultat peu précis ; la mesure a été faite à l'aide d'argon à 77,3°K dans une microbalance Cahn après dégazage à 150°C pendant 4 heures sous 3.10^{-6} torr. L'isotherme obtenue (figure 52) de type II dans la classification BRUNAUER et coll. (B.D.D.T. - 132) montre le caractère hétérogène des sites d'adsorption ; à partir de l'aire spécifique (2,0 $m^2.g^{-1}$), on calcule un diamètre moyen de 1,25µ pour les particules de symétrie sphérique, valeur en bon accord avec celle que l'on tire des observations microscopiques.

On ne peut déterminer la surface de l'ammoniacate par une méthode classique, celui-ci se décomposant immédiatement dès que la pression d'ammoniac est inférieure à la pression d'équilibre. Nous avons néanmoins cherché à caractériser l'adsorption de l'ammoniac sur ce solide pour les seules valeurs possibles de la pression d'ammoniac comprises entre la pression d'équilibre du système et la pression de liquéfaction du gaz ; pour cela, nous avons tracé une série d'isothermes et d'isobares entre - 28 et - 50°C d'une part, et entre 100 et 750 torrs d'autre part. L'allure des courbes isothermes est représentée sur la figure 53.

Les isothermes se caractérisent par l'existence d'une marche apparaissant pour une valeur bien définie de la pression et d'autant plus nettement que le nombre de cycles adsorption - désorption subis par l'échantillon est plus grand. La première isotherme se distingue

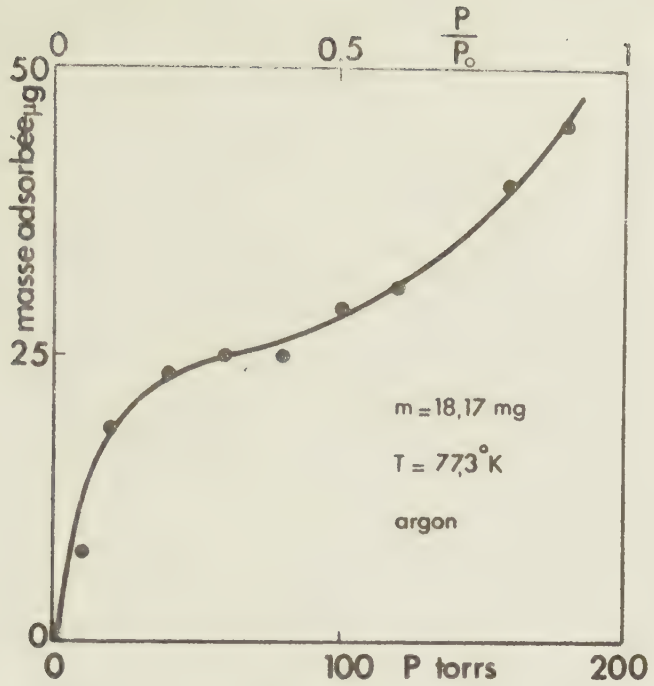


Fig. 52 Isotherme d'adsorption sur NaCl

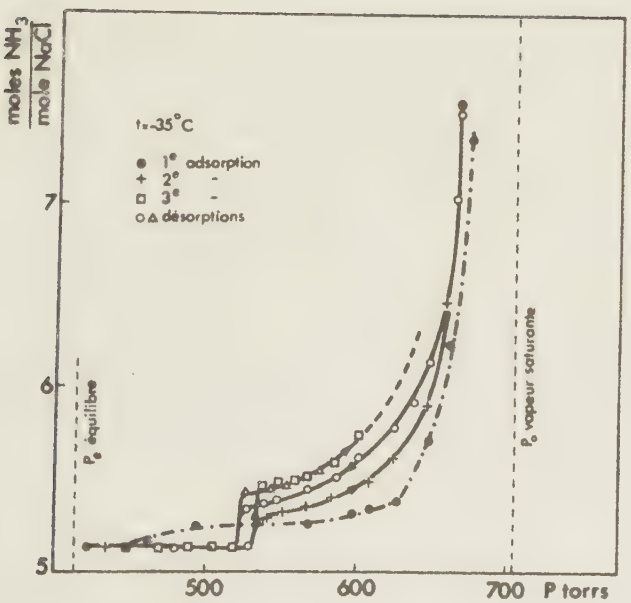


Fig. 53 Isothermes d'adsorption de NH_3 sur NaCl, 5,14 NH_3

des autres par le fait que la marche y est à peine visible. En accord avec la théorie (124) (125), tout se passe donc comme si, très près du point de liquéfaction de l'ammoniac, on faisait apparaître, au détriment des surfaces initiales très différentes, des nouvelles surfaces d'adsorption plus homogènes. Les mêmes résultats sont obtenus dans des cycles d'adsorption - désorption isobares.

A partir des valeurs de la pression correspondant à la marche pour chaque température, on obtient, dans un diagramme $\text{Log } P_{\text{marche}} = f(\frac{1}{T})$ une droite permettant de calculer une variation d'enthalpie pratiquement égale à celle de vaporisation de l'ammoniac.

E - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

1 - Généralités.

Il suffit d'un cycle unique de combinaison - décomposition pour qu'à partir du solide vierge, les courbes $\alpha = f(t)$ soient superposables. L'augmentation de vitesse à température et pression identique, entre la première fixation de l'ammoniac et les fixations ultérieures, intervenant également dans d'autres études cinétiques, résulte en particulier de la fragmentation observée des grains du solide initial à laquelle correspond une augmentation de l'aire de la surface de contact avec le gaz. Par la suite, la taille des cristallites de NaCl ne semble plus évoluer et les observations morphologiques montrent que tout se passe comme si la fixation ou le départ d'ammoniac s'accompagnait d'une simple augmentation ou diminution de volume du cristallite élémentaire sans perturbation morphologique nouvelle.

Même lorsque la décomposition est effectuée à grande vitesse, on constate que la taille des cristaux de NaCl est relativement grande.

Cette particularité paraît être due à la valeur importante du rapport de la pression d'ammoniac à la pression de vapeur saturante, ce qui favoriserait en décomposition la recristallisation en surface et le grossissement du solide final au cours même de la réaction.

Les études texturales et morphologiques précédentes montrent également que l'état de cristallisation de NaCl est assez bien défini en fin de décomposition ; d'après ces dernières études, en combinaison ou en décomposition, l'ammoniacate ou l'halogénure formé, paraissent se trouver immédiatement dans un état de bonne cristallisation sous P = 740 torrs. Néanmoins, deux autres faits expérimentaux contrediraient l'hypothèse de la bonne cristallisation du solide produit : tout d'abord, l'effet exothermique décelé après la décomposition et qui doit correspondre à une réorganisation du solide ou à un grossissement des cristaux, postérieurement à la réaction chimique ; ensuite l'existence au cours de la décomposition d'une pression de vitesse nulle dont l'écart avec la pression d'équilibre croît à mesure que l'on abaisse la température, écart attribuable aussi à l'apparition de NaCl sous une forme désordonnée, évoluant ultérieurement vers l'état définitif. Ces contradictions expérimentales trouvent sans doute leur origine dans le fait que les mesures d'aires spécifiques et les observations microscopiques sont effectuées longtemps après la réaction et à température ambiante et l'on sait que les facteurs température et temps peuvent influer notablement sur la réorganisation du solide.

Dans ces conditions, l'interprétation des données cinétiques ne saurait être mieux fondée, sans la connaissance précise de la morphologie et de la texture de l'ammoniacate.

2 - Lois cinétiques expérimentales.

En mettant à part, à proximité immédiate de l'équilibre le changement de régime de deuxième espèce (89), les aires interfaciales possèdent lors de la combinaison de l'ammoniac au chlorure de sodium, leur valeur maximale dès l'instant initial de la réaction ; on peut alors isoler et analyser les processus de croissance de l'interface. La loi de propagation de l'interface en fonction du temps est généralement de type linéaire, elle est vérifiée jusqu'à un taux de conversion d'autant plus faible que la vitesse de réaction diminue. Les cristallites d'ammoniacate se forment donc en très grand nombre, à l'interface et l'important accroissement de volume qui résulte de la mise en place des molécules d'ammoniac dans le réseau cristallin initial provoque des contraintes qui créent des éclatements et des fissures rendant perméable le solide final.

Simultanément, un phénomène de prise en masse, facilité par l'importance du rapport P/P_o de l'ammoniac tend à faire grossir les cristallites. Lorsque la pression décroît, la vitesse globale de combinaison de l'ammoniac décroît également et les germes qui naissent moins nombreux, atteignent une taille plus importante et se prêtent donc mieux à une imbrication mutuelle plus étroite. La couche qu'ils constituent ainsi est moins perméable à l'arrivée du gaz et à l'évacuation de la chaleur produite ; il s'ensuit une augmentation de température et une diminution de pression qui rapprochent localement les conditions expérimentales de celles de l'équilibre d'où un ralentissement de laréaction.

On peut se rendre compte de ce contact étroit entre les cristallites d'ammoniacate lorsque ces derniers sont formés lentement : en effet, comme la décomposition suivante est effectuée également lentement

pour que l'habitus et l'aspect macroscopique de l'ammoniacate soient peu modifiés, la disposition régulière des cristallites de NaCl observé, donne une image de celle des cristallites d'ammoniacate (photo 12), dont ils sont issus.

A l'opposé, l'extraction de l'ammoniac du réseau de l'ammoniacate est accompagnée d'une très importante contraction de volume de sorte que la constitution d'une couche étanche est pratiquement impossible. Suivant un schéma proposé par S. BRETSZNAIDER (128), si la grosseur des cristallites du solide naissant est limitée par les contraintes supportées par les deux solides au contact, les germes de NaCl se détacheraient alors qu'ils sont encore de très petite taille, en libérant des surfaces vierges sous-jacentes d'ammoniacate. Il existerait donc à l'interface, lorsque la vitesse de germination est grande, une multitude de germes de NaCl dont le rassemblement en un nombre plus restreint de cristallites serait favorisé par la diffusion superficielle des éléments dans la multicouche d'adsorption. Lorsque le cristal initial de NaCl est très petit, on peut imaginer à la limite, qu'il se reconstitue après un cycle de combinaison et de décomposition puisque sa fragmentation ne peut se poursuivre indéfiniment.

Enfin, si l'on en juge par la forme des courbes $\alpha = f(t)$, les cristallites d'ammoniacate seraient morphologiquement plus proches de plaquettes que d'éléments à symétrie sphérique ; malheureusement,on ne peut examiner directement ce composé instable et les seules données corroborant cette hypothèse sont dues à l'étude des propriétés d'adsorption de l'ammoniac sur l'ammoniacate : l'existence d'une "marche" dans les courbes d'adsorption isotherme ou isobare pourrait s'expliquer par le développement préférentiel de certaines faces cristallines de l'ammoniacate en accord avec l'inégalité très marquée des dimensions de sa maille élémentaire.

3 - Processus régulateurs des avancements interfaciaux.

On peut admettre, comme nous l'avons fait pour le système précédent, que l'équilibre d'adsorption physique de l'ammoniac sur les solides est réalisé très rapidement comparativement aux processus de reconstruction des nouveaux réseaux. D'autre part, étant donné l'importance du rapport P/P_0 entre la pression mise en jeu et la pression de liquéfaction du gaz, il est vraisemblable que le taux de recouvrement de ce dernier est proche de l'unité et que pour les valeurs de la pression les plus élevées (en combinaison), il doit se constituer une "multicouche" d'adsorption proche, de l'état liquide, éventualité déjà envisagée dans le cas de l'adsorption de NH_3 sur CaF_2 par V. CRAWFORD et F. TOMPKINS (129). Par l'intermédiaire de cette couche s'effectuerait l'essentiel des diffusions superficielles des ions et molécules donnant naissance à l'ammoniacate.

Ces deux hypothèses sont confirmées par les lois expérimentales observées.

Décomposition : la loi de la forme

$$V_{0,5} = K_D \frac{P'_D - P}{P}$$

(avec K_D indépendant de T) est comparable à l'une des lois résultant du mécanisme formulé par P. BARRET (voir annexe page 82) et déjà appliquées à la décomposition de $LiBr,NH_3$, lorsque les constantes de vitesse d'extraction de NH_3 du réseau de l'ammoniacate sont inférieures aux constantes de vitesse de l'étape d'adsorption :

$$V_{0,5} = \frac{k'_e s_o S_{0,5}}{P'_D} \frac{P'_D - P}{1 + K_a P}$$

Comme le recouvrement peut être supposé proche de 1, $K_a P$ est également très grand par rapport à l'unité et l'on constate que les deux expressions précédentes sont identiques avec :

$$K_D = \frac{k'_e s_o S_{O,5}}{P'_D K_a}$$

En admettant que le produit $s_o.S_{O,5}$ varie peu dans le faible domaine exploré et en considérant :

A'_e énergie d'activation du processus d'extraction vers la couche adsorbée,

$\Delta H'_D$ variation d'enthalpie de la réaction interfaciale de décomposition,

ΔH_a variation d'enthalpie d'adsorption,

il résulte de l'invariance de K_D avec la température que :

$$- A'_e + \Delta H'_D + \Delta H_a = 0$$

avec $\Delta H'_D$ (figure 46) = 10 Kcal.mole^{-1}. Si l'on admet en outre que ΔH_a est comprise entre -14 Kcal.mole^{-1} (112) et la variation d'enthalpie de liquéfaction ≃ - 6 Kcal.mole^{-1} on voit que A'_e ne peut être qu'inférieur à 4 Kcal.mole^{-1}.

Combinaison : la loi expérimentale décrivant la variation de la vitesse avec la pression, à température constante, fait intervenir un terme $\frac{1}{P_o - P}$ proportionnel à la quantité de gaz adsorbée. En effet, suivant la théorie de BRUNAUER, EMMET et TELLER (130) la quantité d'ammoniac adsorbée physiquement est donnée par :

$$q = \frac{q_m C P}{(P_o - P)\left[1 + (C - 1)\frac{P}{P_o}\right]}$$

avec q_m = masse d'ammoniac correspondant à la monocouche,

$C = \exp. (\Delta H_2 - \Delta H_1) RT$ où ΔH_1 est la chaleur d'adsorption de la première couche et ΔH_2 la chaleur d'adsorption des autres couches, supposée égale à la chaleur de liquéfaction du gaz.

Pour le couple NaCl - NH_3, si l'on prend pour valeur de ΔH_1 et ΔH_2 respectivement - 14 Kcal.mole^{-1} (112) et - 6 Kcal.mole^{-1} (chaleur de liquéfaction de l'ammoniac), la constante C est très grande par rapport à 1 et un calcul simple montre que la quantité de gaz adsorbée est proportionnelle à $\frac{1}{P_o - P}$

La vitesse de croissance de l'ammoniacate paraît donc déterminée à la fois par les conditions thermodynamiques que l'on impose pour provoquer l'évolution et par les conditions physiques du gaz entrant en réaction.

RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES

L'ensemble des données expérimentales que nous avons pu recueillir au cours de cette étude permet de préciser certaines des caractéristiques de ce type de réactions hétérogènes.

1 - La reproductibilité des vitesses de combinaison de l'ammoniac au sel ou de décomposition de l'ammoniacate au cours de cycles successifs n'est assurée que pour des conditions de formation et de traitement des solides initiaux elles-mêmes fidèlement reproduites. Cette reproductibilité est liée d'une part à la fragmentation du solide d'autre part à son histoire antérieure.

En effet, s'il est apparu difficile d'obtenir des surfaces monocristallines de réactivité identique, en revanche, la multiplication des grains entraîne une reproductibilité statistique apparente, les variations locales de réactivité se compensant les unes par rapport aux autres. D'autre part, la formation du solide dans des conditions identiques provoque la création d'un nombre identique de défauts en surface ou dans le volume.

Dans l'hypothèse où la vitesse globale mesurée est proportionnelle à l'aire de l'interface, à la valeur limite observée de la vitesse de réaction correspond une valeur limite de cette aire, et du nombre de défauts du solide. En d'autres termes et comme il a déjà été observé dans d'autres cas expérimentaux de réactions cycliques (113 - 133 - 141) les phénomènes qui entraînent la fragmentation du cristal et parmi ceux-ci l'effet des contraintes mécaniques, n'ont plus s'ils existent, les mêmes conséquences au-dessous d'une valeur minimale de la taille des grains et sont compensées par des phénomènes de reconstruction d'un cristallite plus volumineux (frittage par exemple).

2 - On peut isoler la vitesse de propagation de l'interface sel métallique-ammoniacate qui reste constante à facteurs d'action constants. L'existence d'une telle loi linéaire indique que la couche du solide final est très perméable aux flux gazeux et thermiques.

Néanmoins l'important accroissement de volume du solide en combinaison, peut modifier considérablement la perméabilité de la couche qu'il constitue par suite de l'imbrication plus parfaite des cristallites entre eux. Ce phénomène est plus particulièrement exalté dans la formation de NaCl 5,14 NH_3 lorsque les cristallites d'ammoniacates se forment très lentement favorisant ainsi leur meilleur ordonnancement les uns par rapport aux autres ; il n'est pas exclu que la proximité des conditions de liquéfaction du gaz favorise aussi une meilleure cristallisation du solide final dans son ensemble.

Il est nécessaire de remarquer que si l'on admet le plus souvent que la vitesse de progression d'un interface est l'image de la croissance du germe, on peut aussi concevoir suivantBRETSZNAIDER (128) en particulier, l'existence pour le germe d'une taille limite au-delà de laquelle les tensions mécaniques entre germe et matrice sont telles qu'il s'en détache. Le germe ne peut plus alors croître en dehors de tout contact avec la matrice si ce n'est par coalescence avec d'autres germes. Dans une telle hypothèse tous les actes nécessaires à la formation de la phase finale restent confinés dans une zone étroite dont la progression dépend alors de la vitesse de germination. En d'autres termes, la progression de la réaction serait due à une germination permanente.

3 - A mesure que les conditions de réaction se rapprochent de celles de l'équilibre, il se manifeste un changement de régime de deuxième espèce traduisant la modification de l'étendue du terrain réactionnel ; celle-ci est une conséquence de la diminution relative de la vitesse de germination, dans l'hypothèse classique où celle-ci peut être distinguée de la vitesse de croissance.

Ce phénomène plus apparent dans les réactions de décomposition révèle donc que la formation d'un interface continu autour du solide initial est plus difficile dans ces cas que dans ceux des réactions de combinaison vraisemblablement en liaison avec l'important changement de volume des solides au cours de la réaction.

4 - Dans nos conditions expérimentales et suivant les schémas réactionnels proposés par P. BARRET (voir annexe) l'étape régulatrice de la vitesse de réaction en décomposition et pour les deux systèmes est l'expulsion des molécules d'ammoniac du réseau de l'ammoniacate au profit d'un site superficiel d'adsorption.

Pour les combinaisons l'intégration des molécules dans le réseau est l'étape régulatrice dans le cas de LiBr, dans celui de NaCl l'identité de l'étape régulatrice est masquée par l'influence de l'état physique du gaz.

5 - L'influence de l'état physique de l'ammoniac se manifeste différemment suivant que le domaine expérimental est éloigné ou proche du domaine de liquéfaction du gaz. En effet, si dans le cas du système $LiBr-NH_3-LiBr,NH_3$, on peut admettre que le taux de recouvrement sur les sites cationiques est très faible, il en est tout autrement dans le cas du système $NaCl-NH_3-NaCl,5,14NH_3$. L'importance du rapport P/P_o de la pression mise en jeu à celle de liquéfaction du gaz est alors telle que le recouvrement est au moins égal à l'unité et pour les valeurs de la pression les plus fortes, en combinaison, il est vraisemblable qu'il se constitue une multicouche d'absorption semi-liquide très mobile, par l'intermédiaire de laquelle se ferait l'essentiel des diffusions superficielles des particules : la loi expérimentale liant la vitesse de croissance des germes à la pression rend compte de cette influence.

6 - Les divergences que l'on observe, en décomposition notamment, entre les pressions pour lesquelles la vitesse de progression interfaciale s'annule et la pression d'équilibre permettent d'introduire l'hypothèse d'une apparition des phases solides dans un état non définitif comportant un excès d'énergie (2,5 Kcal.mole^{-1} pour NaCl et 4,1 Kcal.mole^{-1} pour LiBr).

Ceci nous impose de distinguer entre la vitesse de disparition de la phase initiale et la vitesse d'apparition de la phase nouvelle ; en effet l'état définitif de cette dernière, dans les conditions thermodynamiques où on l'a placée, peut ne pas être acquis immédiatement : il existe alors un déphasage entre la croissance de la phase finale stable et les transferts massique et thermique sur lesquels on s'appuie généralement pour mesurer la vitesse d'évolution du système. Les vitesses de ces transferts ne donnent en fait qu'une information quelquefois fragmentaire sur la destruction du réseau de la phase originelle.

La complexité de l'étude de la chronologie de ces phénomènes de cristallisation et de transfert massique ou thermique a été révélée par de nombreux travaux.(par exemple 136 à 138) qui ont démontré que l'évolution structurale n'était pas toujours simultanée avec les transferts de matière et de chaleur entre les phases solides et la phase gazeuse.

En d'autres termes très près de l'équilibre, on peut espérer obtenir un solide dans son état stable et cela d'autant plus facilement que, la germination étant très ralentie, il faudra une durée de temps infiniment grande pour avancer la réaction de façon mesurable. Par contre, lorsqu'on s'éloigne de l'équilibre, il apparaît des germes de très petites dimensions en nombre élevé et leur croissance peut se poursuivre au cours de la réaction, bien après le passage du front réactionnel ; les interfaces de grande activité de ces embryons solides, placés dans un flux gazeux, peuvent alors se confondre et diminuer considérablement

d'étendue pendant la durée de la réaction ; c'est le grossissement en cristallites stables de ces embryons qui constitue l'image la plus simple pour expliquer les anomalies liant la vitesse de progression du front réactionnel à la pression.

7 - Les vitesses des réactions étudiées obéissent à la loi phénoménologique simple de proportionnalité des flux aux forces chimiques traduite ici par l'existence de liens linéaires entre la vitesse et l'affinité interfaciale rapportée à la pression d'équilibre des solides en présence dans l'interface.

8 - Dans le cas des systèmes $LiBr,NH_3$-NH_3-$LiBr,2NH_3$ et $LiBr,2NH_3$-NH_3-$LiBr,3NH_3$, l'expérience a montré que les vitesses de chaque réaction effectuée seule, peuvent être retrouvées lorsque l'évolution concerne les trois solides. Dans de telles réactions lorsqu'on provoque l'évolution en traversant deux courbes d'équilibre il est expérimentalement impossible de mettre en évidence l'existence simultanée des deux interfaces. La loi expérimentale de vitesse de chaque réaction avec la pression n'est pas modifiée que l'évolution s'arrête ou non au composé intermédiaire.

Dans une réaction provoquée de telle sorte que l'on traverse plusieurs courbes d'équilibre la vitesse mesurée ne correspond pas à coup sûr à l'évolution du solide initial au solide final, mais peut être attribuée, comme on le constate ici à la réaction de plus grande affinité.

En conclusion les caractéristiques de l'évolution des systèmes monovariants tels que ceux dont nous rapportons ici l'étude expérimentale montrent que de part et d'autre de l'équilibre le système n'évolue pas

de façon identique. Cela tient en particulier à ce qu'il n'existe pas obligatoirement de symétrie entre les vitesses des étapes réactionnelles et également qu'elles ne sont pas localisées sur les mêmes terrains.

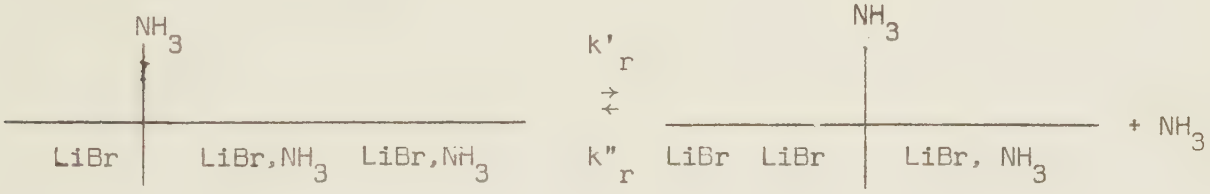
Ces particularités des systèmes hétérogènes entraînent une approche délicate de la nature des actes élémentaires et des relations entre leur vitesse et les conditions imposées. Ces difficultés ne peuvent pratiquement pas être levées par l'utilisation des méthodes classiques macroscopiques d'investigation, conduisant à une analyse beaucoup trop globale. Il est donc nécessaire de décomposer expérimentalement les vitesses globales observées afin d'isoler les vitesses propres des étapes elles-mêmes, parmi lesquelles celles de la germination proprement dite et aussi celles qui constituent la réorganisation du solide formé, en relation avec les conditions physicochimiques auxquelles il est soumis.

ANNEXE

RELATION ENTRE LA VITESSE EXPERIMENTALE ET LA PRESSION

Suivant P. BARRET (53) pour les décompositions endothermiques conduisant à la formation d'une couche parfaitement perméable, et lorsque les conditions de réaction sont favorables à une germination instantanée, la croissance de la phase nouvelle en régime interfacial peut s'effectuer selon deux modes :

A - Le premier faisant intervenir la dissociation directe sans passage par des sites d'adsorption vacants :



(avec k'_r et k''_r constantes de vitesse des processus de dissociation ou d'intégration directes) conduit, en introduisant la pression de vitesse nulle (pression d'équilibre : $P_e = k'_r/k''_r$) et en considérant le régime stationnaire ou quasi stationnaire atteint, à une équation :

$$V_\alpha = k'_r S_\alpha \frac{P_e - P}{P_e} \qquad (1)$$

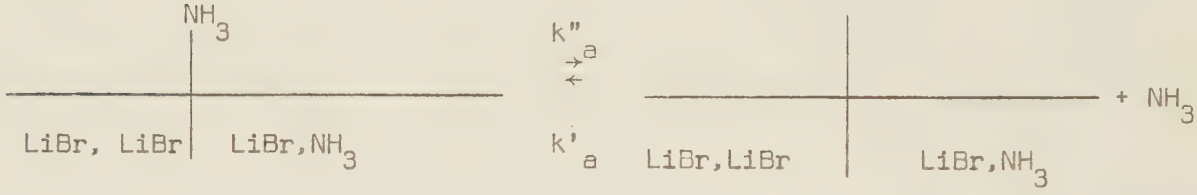
dans laquelle S_α désigne l'aire de l'interface réactionnel pour le taux de conversion α ;

B - Le deuxième dans lequel on admet que la molécule d'ammoniac extraite du réseau passe transitoirement par un état adsorbé intermédiaire selon le schéma :

. dissociation de $LiBr,NH_3$ sur la fraction non recouverte de l'interface pour donner les molécules adsorbées.

avec k'_e, k''_e : constantes de vitesses des processus de passage de NH_3 respectivement, du solide vers la couche adsorbée, et inversement.

. désorption du gaz.



avec k'_a, k''_a : constantes de vitesses d'adsorption et de désorption.

Désignons par s_o le nombre de sites par unité d'aire de l'interface supposés énergétiquement équivalents et admettons qu'il reste le même quelque soit l'avancement de la réaction.

Explicitons les vitesses des divers schémas :

- dissociation pour donner des molécules adsorbées :

$$v_e = k'_e s_o S_\alpha (1 - \theta) - k''_e s_o \theta S_\alpha$$

- vitesse de la réaction d'adsorption :

$$v_a = k'_a s_o S_\alpha (1 - \theta) P - k''_a s_o \theta S_\alpha$$

avec θ fraction de l'interface recouverte par les molécules adsorbées. Dans l'approximation quasi stationnaire et en introduisant

les taux de recouvrement à l'équilibre pour les deux derniers schémas, on retrouve une expression de l'inverse de la vitesse du phénomène global en accord avec la loi des lenteurs. Si l'on explicite les taux de recouvrement suivant une loi de type LANGMUIR pour l'adsorption on parvient aux équations suivantes :

$$\text{Adsorption lente } V_\alpha = \frac{k'_a s_o S_\alpha (P_e - P)}{1 + K_a P_e} \qquad (2)$$

$$\text{Réaction chimique (expulsion ou intégration) lente } V_\alpha = \frac{k'_e s_o S_\alpha}{P_e} \frac{(P_e - P)}{1 + K_a P} \qquad (3)$$

$$\text{Adsorption et réaction chimique de lenteur comparable } V_\alpha = \frac{k'_a k'_e s_o S_\alpha (P_e - P)}{k'_a (1 + K_a P) + \frac{k'_e}{P_e} (1 + K_a P_e)} \qquad (4)$$

avec $K_a = k'_a/k''_a$ = constante de l'équation d'adsorption $\theta = K_a P/1 + K_a P$, $Pe = k'_e/k''_e K_a$.

Dans le cas des réactions de combinaison des mêmes raisonnements conduisent aux mêmes équations (1) (2) (3) (4) en remplaçant $P_e - P$ par $P - P_e$ et en introduisant les constantes k''_r k''_a et k''_e.

Ces formulations appellent les remarques suivantes :

a) la pression d'équilibre P_e correspond à la pression d'équilibre dans l'interface réactionnel ; or, nous avons vu qu'elle peut être sujette à des variations si les phases ne sont pas dans un état suffisamment ordonné.

b) Il est nécessaire, par ailleurs, afin que les vitesses restent comparables, que les valeurs de s_o et S_o restent constantes quelles que soient T et P. Cette condition est ici effectivement remplie d'une part en maintenant identiques, les conditions de formation du solide initial et les traitements qu'il subit avant la mise en réaction et d'autre part, parce que l'étendue du domaine expérimental exploitée est très restreinte.

c) A température et taux de conversion constants, la loi de variation de la vitesse avec la pression est théoriquement linéaire dans les cas 1 et 2 et homographique dans les cas 3 et 4 et il serait ainsi possible d'effectuer une première distinction entre eux.

En outre, si l'on considère les transformées linéaires $\frac{P_e - P}{V_\alpha} = f(P)$, on voit que dans les cas 1 et 2, ce sont des droites parallèles à l'axe des pressions dont l'ordonnée à l'origine varie avec T ; dans les cas 3 et 4, ce sont aussi des droites dont la pente et l'ordonnée à l'origine varient avec T. Explicitons en fonction de température, P_e ($= cte.e^{-\Delta H/RT}$), K_a, ($= cte.e^{-\Delta H_a/RT}$) et les constantes de vitesse (exemple $k'_e = cte.e^{-A'_e/RT}$) avec :

ΔH variation d'enthalpie de la réaction

ΔH_a chaleur d'adsorption interfaciale

A'_e, A''_e, A'_a, A''_a, A'_r, A''_r les énergies d'activation des différents processus.

On constate que, dans les cas 1 et 3, les ordonnées à l'origine des transformées linéaires varient exponentiellement en fonction de 1/T ; il n'en est pas de même dans les cas 2 et 4. En fait, si les domaines de température et de pression explorés sont peu étendus, il est expérimentalement difficile de déterminer avec certitude à quel cas correspond la réaction étudiée.

d) Le domaine de T et P dans lequel est poursuivie l'expérimentation peut influer sur les expressions de ces lois dans deux cas limites :

. si $k_a P << 1$ notamment pour des pressions d'expérience très faibles, on voit que l'expression de la vitesse de réaction à T constante est toujours une fonction linéaire de P.

. si par ailleurs l'évolution du système ne prend une vitesse notable que pour des valeurs de P très différentes de P_e.

En décomposition par exemple, P peut devenir négligeable devant P_e et les expressions des vitesses selon les lois 1 et 2 apparaissent alors comme indépendantes de P, de même que les inverses des vitesses dans les expressions 3 et 4 suivent une variation linéaire en fonction de P. C'est ainsi que, si l'on décompose des solides ayant des pressions d'équilibre mesurables sous de très faibles pressions (sous vide) la variation de la vitesse expérimentale avec la température dans les cas 1 ou même à la rigueur 3, permet d'atteindre l'énergie d'activation du processus régulateur.

BIBLIOGRAPHIE

1 R. de HARTOULARI et P. BARRET Bull. Soc. Chim. 1960 1849.

2 G.A. LAZERKO, I.A. DVIDENKO et M.V. ZARETZKI Zh. p'hys. Khim. 1965 39 9 2169.

3 G.A. LAZERKO et N.I. GLAZKOVA dans M.M. PAVLIOUTCHENKO Geterogennie Reaktsii i reaktsionnaia Sposobnost, le édition, Vischaia Chkola, Minsk, 1964 p. 219

4 B. MONNERET Diplôme d'Etudes Supérieures de Sciences Physiques, Dijon, 1961.

5 W. BILTZ Z. anorg. allg. Chem. 1923 103 93.

6 G.L. CLARK Amer. J. Sci. 1924 7 37 1.

7 M.F.C. LADD et W.H. LEE J. phys. Chem. 1965 69 1840 et 1969 73 2033.

8 W. BILTZ Naturwissenschaften 1925 23 500.

9 W. BILTZ et E. RAHLFS Z. anorg. allg. chem. 1927 166 351.

10 I. OLOVSSON Acta Crystallogr. 1965 18 879.

11 G.F. HUTTIG et O. KOLLMANN Monatsh. Chem. 1951 82 735.

12 G.W.A. FOWLES dans F.A. COTTON Progress in inorganic Chemistry, le edition, Intersciences Publishers New-York 1964, vol. VI p. 1.

13 F. EPHRAIM et P. RAY Ber. 1929 62 1639.

14 W. BILTZ et G.F. HUTTIG Z. anorg. allg. Chem. 1921 119 115.

15 W. BILTZ et C. MESSERKNECHT Z. anorg. allg. Chem. 1925 148 157.

16 H. REMY et G. TIEDERMAN Naturwissenschaften 1960 47 178.

17 F. REMY Thèse Besançon 1967.

18 L.M. VOLOVA, E.K. OVECHKIN et L.N. SHEVSTSOVA Zh. neorg. Kh. 1969 14 3 746.

19 M. FRANCOIS Bull. Soc. chim. 1930 165 et 1930 559.

20 J. LAMURE et P. de GELIS C.R. Acad. Sci. 1964 258 7 2071.

21 E. CHAUVENET C.R. Acad. Sci. 1918 167 201.

22 H.J. BERTHOLD et H. KNECHT Z. anorg. allg. Chem. 1969 366 249.

23 G. PANNETIER, R. BONNAIRE, P. ALEPEE, P. DAVOUS et V. HUYNH J. less. comm. Metal 1969 18 3 285.

24 F. EPHRAIM et G. BECK Helv. chim. Acta 1926 9 38.

25 F. EPHRAIM Ber. 1926 95 1219.

26 FARRER Chem. News 1967 15 137.

27 F. EPHRAIM et A. JAHNSEN Ber. 1915 48 41.

28 W.H. HARTFORD J. amer. chem. Soc. 1944 66 312.

29 A. GANIEV, S. AKHAROV et S.S. TUKHTAEV Zh. neorg. Kh. 1968 13 9 2481.

30 A.B. HART et J.R. PARTINGTON J. chem. Soc. 1943 104.

31 W. KLEMM et E. TANKE Z. anorg. allg. Chem. 1931 200 343.

32 W. KLEMM, E. CLAUSEN et H. JACOBI Z. anorg. allg. Chem. 1931 200 367.

33 W. KLEMM, W. TILK et H. JACOBI Z. anorg. allg. Chem. 1932 207 187.

34 R.M. BARRER et R.M. GIBBONS Trans. Farad. Soc. 1963 59 11 2569 et 1963 59 12 2875.

35 M. SOUSTELLE, J.J. GARDET et B. GUILHOT C.R. Acad. Sci. Série C 1970 270 212.

36 G.F. SVATOS J. amer. chem. Soc. 1955 77 6159.

37 H. GERDING Rec. Trav. chim. Pays-Bas 1956 75 589 ; et H. HOUTGRAAF, idem 1955 74 15

38 A.I. GRIGORIEV et coll. Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 1965 160 383 ; Zh. neorg. Kh. 1965 10 772 ; Zh. strukt. Kh 1969 10 43 ; idem 1969 10 48.

39 M. PROST et P. PICHAT C.R. Acad. Sci. Série C 1969 268 66.

40 V.A. SIPACHEV, A.I. GRIGORIEV et A.V. NOVOSELOVA Zh. strukt. Kh. 1969 10 1031.

41 M.P. PALMA-VITTORELLI J. phys. Soc. 1962 17 Sup. BI 475.

42 Y.G. DORFMAN Khim. Svyaz. Poluprov. i tverd. Telakh. Akad. Nauk Belor. Rep. S.S.S.R. 1965 5 11.

43 S.S. DHARMATTI, C.R. KANEKAR et S.C. MATHUR Proc. Symp. Chem. Coord. Comp. Agra 1959 India Publ. 1960 Part II 152 157

44 P.K. KHOPKAR J. Univ. Bombay 1955 24 1.

45 T. OKAMURA et M. DATE Phys. Rev. 1954 84 314

46 I. OLOVSSON Acta Crystall. 1965 18 889.

47 W. BILTZ et W. HANSEN Z. anorg. allg. Chem. 1923 127 1.

48 J. BONNEFOI Ann. Chim. Phys. 1901 23 317.

49 W. BILTZ Z. anorg. allg. Chem. 1925 148 192

50 F. EPHRAIM Ber. 1919 52 940.

51 F. EPHRAIM Z. phys. Chem. 1913 83 196.

52 D.W. HORN et N.A. GRAHAM Am. chem. J. 1908 39 505.

53 G.F. HUTTIG Z. anorg. allg. Chem. 1922 124 322.

54 W. BILTZ et C. MESSERKNECHT Z. anorg. allg. Chem. 1923 129 161.

55 W. BILTZ et W. STOLLENWERK Z. anorg. allg. Chem. 1920 114 174.

56 O.R. FOZ et L. LE BOUCHER Ann. Soc. aspan. Fiz. et Quim. 1932 30 2.

57 L.J. OLMER et N.R. QUINET C.R. Acad. Sci. 1939 209 513.

58 G.F. HUTTIG et W. MARTIN Z. anorg. allg. Chem. 1922 125 269.

59 A. PREDVODITELEW et A. DE WITT Z. phys. Chem. 1928 132 47.

60 C. OUELLET Canad. J. Res. 1945 23 217.

61 R. DAVID Bull. Soc. chim. 1939 599.

62 H. HEMMI J. chem. Soc. Jap. 1932 53 841.

63 M.M. PAVLIOUTCHENKO et G.A. LAZERKO Zh. phys. Kh. 1954 28 102.

64 M.M. PAVLIOUTCHENKO et G.A. LAZERKO Zh. phys. Kh. 1954 28 109.

65 M.M. PAVLIOUTCHENKO et G.A. LAZERKO Zh. phys. Kh. 1955 29 1064.

66 M.M. PAVLIOUTCHENKO et G.A. LAZERKO Uch. Zap. Belo. Goz. Univ. Im. V.I. Lenina, Ser. Kh. 1956 29 87.

67 M.M. PAVLIOUTCHENKO et PUPLIKOVA Uch. Zap. Belo. Goz. Univ. Im. V.I. Lenina, Ser. Kh. 1956 29 114.

68 G.A. LAZERKO et I.D. DERETCHENIK Zh. neorg. Kh. 1960 5 2764.

69 G.A. LAZERKO et N.A. LOMEIKO dans M.M. PAVLIOUTCHENKO Geterogennie khimitcheskie Reaktsii, 1è édition Izd. Ministerstva Visch. Sred. Spezial. Professional. Obraz B.S.S.R., Minsk, 1961 , p. 162.

70 G.A. LAZERKO et V.N. GOURKOVITCH dans M.M. PAVLIOUTCHENKO, voir ref. 69 p. 170.

71 M.M. PAVLIOUTCHENKO et T.I. TORGONSKAIA dans M.M. PAVLIOUTCHENKO, voir ref. 69 p. 184.

72 T.I. TORGONSKAIA et B.I. BINKIS dans M.M. PAVLIOUTCHENKO, voir ref. 69 p. 197.

73 M.M. PAVLIOUTCHENKO et B.I. BORNITSKAIA dans Kaliinie Soli i metodi Kh. Perab., Izdat. Akad. Na. B.S.S.R., Minsk, 1963 p. 110.

74 M.M. PAVLIOUTCHENKO et N.N. PCHENITCHNAIA voir ref. 73 p. 146.

75 G.A. LAZERKO et P.N. KAPOUTSKI dans M.M. PAVLIOUTCHENKO voir ref. 3 p. 211.

76 M.M. PAVLIOUTCHENKO et T.I. TORGONSKAIA dans M.M. PAVLIOUTCHENKO voir ref. 69 p. 190.

77 M.M. PAVLIOUTCHENKO et G.A. LAZERKO Uch. Zap. Belo. Gos. Uni. Im. V.I. Len., Ser. Khim., 1954 20 52 et 1954 20 71.

78 G.A. LAZERKO et T.I. PROLEKOVSKAIA dans M.M. PAVLIOUTCHENKO voir ref. 69 p. 177.

79 M.M. PAVLIOUTCHENKO et N.N. PCHENITCHNAIA dans M.M. PAVLIOUTCHENKO voir ref. 73 p. 139.

80 M.M. PAVLIOUTCHENKO et T.I. TORGONSKAIA dans M.M. PAVLIOUTCHENKO voir ref. 3 p. 77.

81 T.I. TORGONSKAIA dans M.M. PAVLIOUTCHENKO Geterogennie Khimitcheskie Reaktsii 1è édition Naouka i Teknika Minsk 1965.

82 P. BARRET Bull. Soc. chim. 1958 376.

83 B. DELMON Introduction à la Cinétique Hétérogène 1è édition Editions Technip Paris 1969 p. 190.

85 D. LOUER et D WEIGEL Bull. Soc. chim. 1967 10 3857.

85 P. BARRET et R. THIARD C.R. Acad. Sci. 1965 260.

86 R. THIARD Thèse Dijon 1965.

87 R. PERRET et P. BARRET C.R. Acad. Sc. 1959 248 97.

88 P. BARRET C.R. Acad. Sci. Série C 1970 270 1917.

89 P. BARRET C.R. Acad. Sci. Série C 1968 266 168.

90 G.F. HUTTIG Monatsh. Chem. 1954 85 365.

91 R.M. DELL et S.W. WELLER Trans. Far. Soc. 1959 55 2203.

92 H.W. QUINN, R.W. MISSEN et G.B. FROST Canad. J. Chem. 1955 33 286.

93 D.T. LIVEY, R.M. WANKLYN, M. HEWITT et P. MURRAY Trans. Brit. Ceram. Soc. 1957 56 217.

94 P.J. ANDERSON et R.F. HORLOCK Trans. Farad. Soc. 1962 58 1993.

95 R.I. RAZOUK et R.S. MIKHAIL J. Phys. Chem. 1959 63 1050.

96 R.F. HORLOCK, P.L. MORGAN et P. ANDERSON Trans. Farad. Soc. 1963 59 721.

97 R. de HARTOULARI et L.C. DUFOUR Bull. Soc. Chim. 1970 5 1754.

98 D.A. YOUNG Decomposition of Solids, Pergamon Press, Oxford 1966 Chapitre III.

99 Y.V. GAGARINSKI et V.P. MACHIREV Zh. neorg. Khim. 1959 4 253.

100 A. BOULLE, R. JARY et M. DOMINE-BERGES C.R. Acad. Sci. 1950 230 300.

101 E. CREMER et L. BACHMAN Z. Electrochem 1955 59 407 et 1956 60 831.

102 M. VOLMER et G. SEYDELL Z. Phys. Chem. 1937 179 153.

103 M. TARDY et G. PANNETIER Bull. Soc. chim. 1967 p. 1331.

104 J.L. DOREMIEUX Bull. Soc. him. 1967 p. 4586 et 1967 p. 4593.

105 P. DUGLEUX et A. de SALLIER-DUPIN Bull. Soc. chim. 1967 p. 973.

106 R. GIOVANULI Compte-Rendu des Journées d'Etudes sur les Solides finement divisés 1967. Direction de la Documentation Française Paris 1969 p. 123.

107 M. LALLEMAND, N. GERARD, J. GAFFODIO et Mme G. WATELLE-MARION C.R. Acad. Sci. 1971 272 Série C 1737.

108 M. LALLEMAND, G. BERTRAND et Mme G. WATELLE-MARION C.R. Acad. Sci. 1972 275 Série C 519 .

109 G. BERTRAND, M. LALLEMAND et Mme G. WATELLE-MARION C.R. Acad. Sci. (en cours d'impression).

110 W. BILTZ et H.G. GRIMM Z. anorg. allg. Chem. 1925 145 63.

111 G.F. HUTTIG et E. HARTL Z. Elektrochem. 1955 59 370.

112 G.F. HUTTIG et E. HARTL Z. anorg. allg. Chem. 1955 282 10.

113 L.C. DUFOUR Thèse Dijon 1965.

114 L.C. DUFOUR et P. BARRET C.R. Acad. Sc. 1962 264 3682.

115 R. JOANNIS C.R. Acad. Sci. 1891 112 337.

116 F. FRIEDRICHS Z. anorg. allg. Chem. 1921 116 141.

117 G. PATSCHEKE Z. phys. Chem. 1933 A 163 340.

118 S. ABE et R.HARA J. Soc. chem. Ind. Japan 1933 36 557 et 1935 38 163.

119 B.B. WASSILIEW, J.L. ETTINGER et M.R. GOLOVKOV Z. anorg. allg. Chem. 1934 219 341.

120 S.R. GUNN et L.R. GREEN J. phys. Chem. 1960 64 1066.

121 S. ABE et R. HARA J. Soc. chem. Ind. Japan 1936 39 1820.

122 A. COINTOT Thèse Dijon 1967.

123 A. COINTOT, J. CRUCHAUDET et M.H. SIMONOT-GRANGES C.R. Acad. Sci. Série C 1969 269 302.

124 D.M. YOUNG et A.D. CROWELL Adsorption physique des gaz. Presses Universitaires de France Paris 1967 p. 138.

125 X. DUVAL dans "Les Carbones" Masson Paris 1965 p. 165. tome II

126 R. PERRET et P. BARRET C.R. Acad. Sci. 1959 248 97.

127 T. KONDOW et H. TOMARU Z. phys. Chem. 1966 50 22.

128 S. BRETSZNAIDER dans Catalysis and Chemical Kinetics, Academic Press New-York 1964 p. 207.

129 V.A. CRAWFORD et F.C. TOMPKINS Trans. Farad. Soc. 1948 44 8, 698.

130 S. BRUNAUER, P.H. EMMETT et F. TELLER J. amer. chem. Soc. 1938 60 309.

131 A. PENELOUX dans J. BOUSQUET, Thermodynamique Chimique. Masson Paris 1969

132 S. BRUNAUER, L.S. DEMING, W.E. DEMING et E. TELLER, J. amer. chem. Soc. 1940 62 1723.

133 R.J. BARD, J.P. BERTINO et D.L. BUNKER, Ind. Eng. Chem. 1961 53 1003.

134 A. PACAULT. C.R. Acad. Sci. série C, 1969 268 883.

135 P. BARRET. C.R. Acad. Sci. série C, 1969 268 1277.

136 N. GERARD Thèse Dijon 1967.

137 G. WATELLE et M. LALLEMANT C.R. Acad. Sci. série C, 1968 267 1775.

138 J.C. NIEPCE et G. WATELLE C.R. Acad. Sci. série C, 1969 269 683.

139 B. DELMON Thèse Grenoble 1965.

140 W.H. Mc. ADAMS Transmission de la chaleur. Dunod Paris 1964.

141 F. CARALP-AMILHAT et M. DESTRIAU C.R. Acad. Sci. série C 1970 271 1265.

Nos travaux sur ce sujet :

R. de HARTOULARI et P. BARRET Bull. Soc. chim. 1960 1849

R. de HARTOULARI et L.C. DUFOUR C.R. Acad. Sci. série C. 1968 267 1445.

R. de HARTOULARI C.R. Acad. Sci. série C. 1968 267 440.

R. de HARTOULARI et L. C. DUFOUR. Bull. Soc. chim 1969 9 3017.

R. de HARTOULARI et L.C. DUFOUR. Bull. Soc. chim. 1970 12 4274.

R. de HARTOULARI, L.C. DUFOUR et P. BARRET Coll. int. CNRS. n° 201 - Thermochimie, Marseille 1971.

R. de HARTOULARI et L.C. DUFOUR Bull. Soc. chim. 1972 2 509.

R. de HARTOULARI et L.C. DUFOUR Bull. Soc. chim. en cours de parution.

E R R A T U M

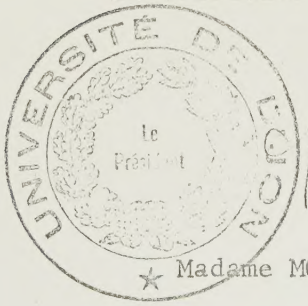
- Legende photo 3 au lieu de : "Combinaison, sursaturation ... "
  lire : P. : 760 torrs ; T : - 29 ° C.

- Page 92 ligne 7 au lieu de 40 ° C, lire : - 40 ° C.

Vu et permis d'imprimer

DIJON, le 22 Mars 1973.

Le PRESIDENT de l'UNIVERSITE :



Madame MORET-BAILLY